



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE - UFS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – NPGFI

**Aprimoramento de rotas e produção de dosímetros
à base de CaSO_4 com dopagens não usuais**

Danilo Oliveira Junot

São Cristovão
Fevereiro de 2017

Aprimoramento de rotas e produção de dosímetros à base de
 CaSO_4 com dopagens não usuais

Danilo Oliveira Junot

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito
parcial para obtenção do título de Doutor em Física

Orientadora: Prof. Dr^a. Divanizia do Nascimento Souza

*Dedico este trabalho à minha avó Rosália (in
memoriam), minha maior fonte de amor.*

Agradecimentos

À Dra. Divanizia Souza, de maneira muito especial, pela dedicação, orientação precisa, apoio em todos os momentos, incentivo e amizade, sendo sempre exemplo de ética e competência. Foram 8 anos de convivência, orientação, ensinamentos e conselhos que carregarei para minha vida profissional e pessoal.

Aos meus pais, Solange e Valdir, que sempre me educaram com infinito amor, apoiaram e serviram de exemplo na minha vida e ao meu irmão Diego, meu maior incentivador.

À Dra. Linda Caldas, pelo carinho e co-orientação durante os estudos no IPEN, além do grande auxílio na elaboração deste trabalho.

Aos professores doutores Marcos Couto, Ana Maia, Albérico Blohem e Susana Lalic, pelos ensinamentos e sugestões que em muito colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em particular à Gerência de Metrologia das Radiações, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos grandes amigos Fernanda Cavalcante, Lílían, Tarsila, Galeano e Fernanda Fabian pela amizade, sugestões e bons momentos de descontração durante esses anos de pesquisa.

Às doutoras Patrícia Antonio e Maíra Nunes, pela grande ajuda durante a pesquisa no IPEN.

Aos colegas do Departamento de Física, em especial aos queridos Luíza, João e Iury, pelas discussões sobre o trabalho, incentivo e suporte.

Ao Dr. Marcos Chagas, pela amizade, orientação, colaboração e apoio em todas as horas.

À Dra. Carolina Abreu, pelas sugestões precisas e realização das medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Aos alunos Gabryele Moreira e Anderson Bezerra, pela valiosa ajuda durante o preparo das amostras.

À Universidade Federal de Sergipe, pela infraestrutura.

Aos técnicos do Departamento de Física.

A todos os professores que participaram da minha formação.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

A todos os meus familiares e amigos, pelo apoio e suporte em todos os momentos.

A todos que, direta ou indiretamente, tenham colaborado para a realização deste trabalho.

Sumário

Resumo.....	1
Abstract	2
Lista de Figuras	3
Lista de Tabelas	7
1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	8
1.1. Introdução	8
1.2. Justificativa.....	9
1.3. Objetivos	10
2. ESTADO DA ARTE	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1. Conceitos sobre radiação.....	15
3.1.1. Interação da radiação com a matéria	15
3.1.2. Dosimetria das radiações	16
3.2. Termoluminescência	17
3.2.1. Introdução.....	17
3.2.2. Teoria de bandas	17
3.2.3. O modelo simples	19
3.2.4. Defeitos em Sólidos	23
3.3. Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)	24
3.4. Dosímetros TL/LOE	26
3.4.1. Introdução.....	26
3.4.2. Curva de Emissão	28
3.4.3. Sensibilidade.....	28
3.4.4. Linearidade	28
3.4.5. Dependência energética.....	29
3.4.6. Desvanecimento.....	30
3.4.7. Tratamento térmico/óptico	30
3.4.8. Reprodutibilidade.....	30
3.4.9. Dose mínima detectável	31
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32

4.1. Produção das amostras.....	32
4.1.1. Síntese dos aglomerados de prata	32
4.1.2. Crescimento de cristais de CaSO_4	33
4.1.3. Produção das pastilhas	37
4.2. Irradiações	38
4.3. Difratometria de raios X	42
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.5. Medidas de Radioluminescência.....	43
4.6. Medidas de Termoluminescência e Luminescência Opticamente Estimulada ..	44
4.7. Tratamento térmico de reutilização	45
4.8. Incertezas nas medições.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1. Análises de difração de raios X.....	47
5.2. Microscopia eletrônica de varredura	51
5.3. Radioluminescência (RL)	52
5.4. Termoluminescência	55
5.4.1. Curvas de emissão TL.....	55
5.4.2. Homogeneidade e reprodutibilidade	61
5.4.3. Linearidade	63
5.4.4. Sensibilidade.....	67
5.4.5. Desvanecimento do sinal TL	68
5.4.6. Dependência energética.....	71
5.4.7. Limite inferior de detecção.....	73
5.4.8. Ordem de cinética	74
5.4.9. Espectros de emissão TL.....	75
5.5. Luminescência Opticamente Estimulada	85
6. CONCLUSÕES	91
7. PRETENSÕES FUTURAS.....	92
8. ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS.....	93
Referências Bibliográficas	94

Resumo

O amplo uso das radiações ionizantes na medicina e na indústria, associado aos riscos conhecidos que esse tipo de radiação pode provocar, tem motivado o desenvolvimento de novos detectores de radiação, buscando melhorias nas características dosimétricas e no custo de produção em comparação com os dosímetros comercialmente difundidos. A motivação deste trabalho foi, portanto, produzir novos detectores termoluminescentes a partir de rotas aprimoradas. Elementos não usuais na dopagem do CaSO_4 , como o térbio (Tb) e o itérbio (Yb), foram empregados como dopantes dessa matriz, assim como o európio (Eu), o túlio (Tm) e a prata (Ag), resultando em amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$, que foram preparadas por meio de uma adaptação do método desenvolvido por Yamashita *et al.* (1971). A rota de síntese baseia-se na mistura do carbonato de cálcio (CaCO_3) e do óxido dos dopantes (exceto para a prata, incorporada na forma de nanopartículas metálicas) numa solução de ácido sulfúrico. A mistura é aquecida até que todo o ácido evapore e reste somente o pó do material. Nessa rota, o ácido sulfúrico é recoletado e pode ser reutilizado. Os fósforos produzidos foram caracterizados por técnicas de difração de raios X e de radioluminescência. As partículas de prata, produzidas pelo método poliol, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Compósitos foram obtidos a partir da adição de Teflon aos fósforos. A termoluminescência (TL) e a luminescência opticamente estimulada (LOE) dos novos materiais produzidos foram investigadas. Características termoluminescentes como sensibilidade, linearidade, reprodutibilidade, dose mínima detectável, ordem de cinética e desvanecimento foram avaliadas e discutidas. Os compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ apresentaram curvas de emissão TL com picos às temperaturas de 170 °C, 270 °C e 340 °C. Os compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ apresentaram curvas de emissão TL com picos às temperaturas de 90 °C, 160 °C, 240 °C e 340 °C. O $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ apresentou picos em temperaturas de 140 °C e 225 °C. Já o $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ apresentou picos em temperaturas de 140 °C, 280 °C e 380 °C. Todos os compósitos apresentaram respostas lineares à dose e reprodutíveis. Também foi avaliado o espectro de emissão TL dos compósitos. As amostras de sulfato de cálcio dopado com európio e partículas de prata ($\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$) demonstraram grande potencial para aplicabilidade na dosimetria LOE.

Palavras-Chave: dosimetria, termoluminescência, detectores de radiação, CaSO_4 .

Abstract

The widespread use of ionizing radiation in medicine and industry, associated with the known risks that this type of radiation can cause, has motivated the search for new radiation detectors, seeking improvements in the dosimetric characteristics and in the cost of production in comparison with commercial dosimeters disseminated. The motivation of this work is, therefore, to produce new thermoluminescent detectors through improved routes. Unusual elements in CaSO_4 matrix doping, such as terbium (Tb) and ytterbium (Yb), were used as dopants in this matrix, as well as the europium (Eu), the thulium (Tm) and the silver (Ag), resulting in samples of $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Tb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ and $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ that were prepared by means of an adaptation of the method developed by Yamashita (1971). The route of synthesis is based on the mixture of calcium carbonate (CaCO_3) and dopant oxide (except for silver, incorporated in the form of metallic nanoparticles) in a solution of sulfuric acid. The mixture is heated until all the acid evaporates and only the powder of the material remains. In this route, the sulfuric acid is collected and can be reused. The phosphors produced were characterized by X-ray diffraction and radioluminescence techniques. The silver particles, produced by the polyol method, were characterized by scanning electron microscopy. Composites were obtained from the addition of Teflon to the phosphors. The thermoluminescence (TL) and the optically stimulated luminescence (OSL) of the new materials produced were investigated. Thermoluminescent characteristics such as sensitivity, linearity, reproducibility, minimum detectable dose, kinetic order and fading were evaluated and discussed. The $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ composites showed TL glow curves with peaks at temperatures of 170 °C, 270 °C and 340 °C. The $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ composites presented TL glow curves with peaks at temperatures of 90 °C, 160 °C, 240 °C and 340 °C. $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ showed peaks at temperatures of 140 °C and 225 °C and the $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ presented peaks at temperatures of 140 °C, 280 °C and 380 °C. All composites showed a linear and reproducible dose response. The TL emission spectrum of the composites was also evaluated. The samples of calcium sulfate doped with europium and silver particles ($\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$) showed great potential for applicability in the OSL dosimetry.

Keywords: dosimetry, termoluminescence, radiation detectors, CaSO_4 .

Lista de Figuras

Figura 3.1. Esquema das transições eletrônicas que ocorrem durante o processo de ionização e de aquecimento do cristal: (a) ionização; (b) e (e) armadilha de elétrons e de buracos respectivamente; (c) e (f) desarmadilhamento dos elétrons e buracos; (d) e (g) recombinações indiretas; (h) recombinação direta (Adaptado de McKEEVER, 1985).	18
Figura 3.2. Curvas de emissão TL determinadas a partir do modelo de: i) Randall-Wilkins, cinética de primeira ordem (linha cheia); ii) Garlick & Gibson, cinética de segunda ordem (linha tracejada) (McKEEVER, 1985).	22
Figura 3.3. Representação de um pico de TL isolado com destaque aos parâmetros: δ , ω e τ . I_m e T_m são, respectivamente, a intensidade máxima e a temperatura de máximo do pico; T_1 e T_2 são as temperaturas associadas à metade da intensidade máxima (McKEEVER et al., 1995).	23
Figura 3.4. Estágios envolvidos no processo LOE: excitação, latência e estímulo (Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011).	25
Figura 3.5. Curva típica de resposta TL de um material em função da exposição à radiação (CAMPOS, 1998).	29
Figura 4.1. Formação das partículas de prata.	33
Figura 4.2. Esquema do processo de síntese das partículas de prata.	33
Figura 4.3. Aparato experimental utilizado no crescimento dos cristais de CaSO_4	34
Figura 4.4. Esquema do aparato experimental utilizado no crescimento dos cristais de CaSO_4	34
Figura 4.5. Cristais de CaSO_4 aderidos à parede do balão volumétrico.	35
Figura 4.6. a) Material após lavagens; b) material sendo peneirado e c) material pronto para a calcinação.	36
Figura 4.7. a) Material em pó pesado, b) moldes e c) prensa utilizados na produção das pastilhas.	37
Figura 4.8. Esquema representativo para a produção dos dosímetros.	38
Figura 4.9. Dosímetros posicionados no carrossel da leitora TL/LOE Risø.	39
Figura 4.10. Fontes de cobalto-60: a) Irradiador Gammacell; b) irradiador Gamatron S80. ...	40
Figura 4.11. Sistema irradiador de referência da marca STS, modelo OB85 (^{137}Cs).	41
Figura 4.12. Pastilhas acomodadas em placas de acrílico, prontas para serem irradiadas.	42

Figura 4.13. Leitora TL/LOE Risø, modelo DA-20.	44
Figura 4.14. Esquema ilustrativo dos componentes da leitora TL/LOE Risø. (Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011).....	45
Figura 4.15. Pastilhas posicionadas para o tratamento térmico de reutilização.	46
Figura 5.1. Difratoogramas de raios X das amostras cristalinas de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$	48
Figura 5.2. Difratoogramas de raios X das amostras cristalinas de CaSO_4 puro produzidas variando-se a temperatura de calcinação entre 400 °C e 750 °C, em intervalos de 50 °C.	49
Figura 5.3. Difratoogramas de raios X das amostras cristalinas produzidas com o CaCO_3 precursor das marcas Merck, J. T. Baker e Neon, e da amostra de CaSO_4 puro produzida utilizando-se o ácido sulfúrico reciclado.	50
Figura 5.4. Difratoogramas de raios X das partículas de prata metálica, obtidas pelo método poliol.....	51
Figura 5.5. Imagens aproximadas [a) 2500x; b) 20000x e c)50000x] de microscopia eletrônica das partículas de prata produzidas pelo método poliol, denotando um aglomerado de nanopartículas na imagem C.....	52
Figura 5.6. Espectro de radioluminescência do CaSO_4 puro e dopado com Tb,Eu (1:1); Tb,Eu (2:1) e Tb,Eu (5:1).	53
Figura 5.7. Espectro de radioluminescência do CaSO_4 dopado com Tb, Yb, Tb,Yb (1:1); Tb,Yb (1:2) e Tb,Yb (1:5).....	54
Figura 5.8. Espectro de radioluminescência do CaSO_4 dopado com Eu,Ag e Tm,Ag.	55
Figura 5.9. Curva de emissão TL típica dos compósitos de CaSO_4 puro produzidos com as diferentes marcas de CaCO_3 e irradiados com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (dose de 1 Gy).....	56
Figura 5.10. Curva de emissão TL típica dos compósitos de CaSO_4 dopado com Tb,Eu (1:1); Tb,Eu (2:1) e Tb,Eu (5:1) irradiados com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (dose de 1 Gy).....	57
Figura 5.11. Curva de emissão TL típica dos compósitos de CaSO_4 dopado com Tb,Yb (1:1); Tb,Yb (1:2) e Tb,Yb (1:5) irradiados com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (dose de 1 Gy).....	59
Figura 5.12. Curva de emissão TL típica dos compósitos de CaSO_4 dopado com Tm e Tm,Ag, irradiados com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (dose de 1 Gy).....	60
Figura 5.13. Resposta TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ +Teflon após cada ciclo de irradiação – leitura – tratamento térmico.....	61

Figura 5.18. Resposta TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb+Teflon}$ após cada ciclo de irradiação – leitura – tratamento térmico.....	62
Figura 5.19. Resposta TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm+Teflon}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag+Teflon}$ após cada ciclo de irradiação – leitura – tratamento térmico.....	62
Figura 5.13. Curvas dose-resposta das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu(1:1)+Teflon}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu(2:1)+Teflon}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu(5:1)+Teflon}$ num intervalo de 1 Gy a 10 Gy, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	64
Figura 5.14. Curvas dose-resposta das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb (1:1)+Teflon}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb(1:2)+Teflon}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb(1:5)+Teflon}$ num intervalo de 1 Gy a 10 Gy, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	65
Figura 5.15. Curvas dose-resposta das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm+Teflon}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag+Teflon}$ num intervalo de 0,1 Gy a 10 Gy, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	66
Figura 5.16. Curvas dose-resposta das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu (1:1)+Teflon}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu(2:1)+Teflon}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu(5:1)+Teflon}$ num intervalo de 1 Gy a 100 Gy, irradiadas com ^{60}Co	67
Figura 5.20. Sensibilidade (intensidade TL/dose absorvida) dos compósitos produzidos, após irradiados com fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	68
Figura 5.21. Desvanecimento do sinal TL dos compósitos $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb+Teflon}$ produzidos, após irradiados com radiação gama (^{60}Co).	69
Figura 5.22. Desvanecimento do sinal TL dos compósitos $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu+Teflon}$ produzidos, após irradiados com radiação gama (^{60}Co).	70
Figura 5.23. Desvanecimento do sinal TL dos compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Tm+Teflon}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag+Teflon}$, s após irradiados com radiação gama (^{60}Co).	71
Figura 5.24. Resposta TL em função da energia para o $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$	73
Figura 5.25. Resposta TL em função da energia para o $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$	73
Figura 5.26. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).	77
Figura 5.27. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).	78
Figura 5.28. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).	80

Figura 5.29. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).....	81
Figura 5.30. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).....	83
Figura 5.31. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).....	84
Figura 5.32. Eficiência quântica da fotomultiplicadora bialcalina EMI 9235QB	85
Figura 5.33. Resposta LOE típica das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb, Yb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	86
Figura 5.34. Respostas TL-LOE (vermelho) e LOE-TL (azul) para amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$	87
Figura 5.35. Resposta LOE típica das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag+Teflon}$, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	88
Figura 5.36. Respostas TL-LOE (vermelho) e LOE-TL (azul) para amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$	89
Figura 5.37. Curva dose-resposta LOE das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$	89
Figura 5.38. Desvanecimento óptico do sinal LOE dos compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag+Teflon}$	90

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Principais características dos TLD populares (Adaptado de MCKEEVER, 1985).	27
Tabela 4.1. Massa, volume, marca e pureza dos reagentes utilizados no crescimento dos cristais.	35
Tabela 4.2. Qualidades de radiodiagnóstico de radiação X implementadas no Sistema Pantak/Seifert.....	41
Tabela 5.1 – Energias efetivas das fontes de radiação utilizadas para irradiação das amostras.	72
Tabela 5.2. Doses mínimas detectáveis dos dosímetros produzidos.	74
Tabela 5.3. Dados extraídos das curvas de emissão TL das amostras para determinação da ordem cinética.....	75

1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A dosimetria das radiações relaciona quantitativamente medidas específicas feitas em um campo de radiação com mudanças físicas, químicas ou biológicas que tal radiação pode produzir em determinado material, como a ionização de determinados gases ou o enegrecimento numa emulsão fotográfica. Dessa forma, em se tratando de ser humano, a dosimetria é essencial para quantificar a incidência de vários efeitos biológicos em função da quantidade de radiação absorvida (relação dose-efeito) (TURNER, 2007). Uma técnica que tem sido amplamente utilizada na dosimetria durante as últimas quatro décadas, tanto na monitoração da radiação individual quanto ambiental, é a termoluminescência (TL), que é definida como a emissão de luz termicamente estimulada por um material após uma prévia absorção de energia da radiação.

Um dos materiais largamente utilizados na dosimetria termoluminescente é o sulfato de cálcio (CaSO_4). Neste composto um cátion de cálcio se liga a um ânion de sulfato por uma ligação bivalente. Na natureza, ele pode se apresentar como um composto mineral na forma de cristais de anidrita ou gipsita. Os elementos terras-raras (TR) são muito empregados como dopantes do CaSO_4 na produção de detectores termoluminescentes. Dentre eles, os mais utilizados têm sido o disprózio (Dy), o túlio (Tm) e o európio (Eu) (YANG *et al.*, 2004; BAKSHI e PRADHAN, 2003; MASSILLON *et al.*, 2006).

Yamashita *et al.* (1971) desenvolveram um método eficiente e relativamente simples para dopar o CaSO_4 utilizando terras-raras, conhecido como método Yamashita ou rota da evaporação lenta, que vem sendo largamente utilizado e modificado por diversos pesquisadores (CAMPOS, 1983; CHAGAS *et al.*, 2010; JUNOT *et al.*, 2011). Tal rota possibilitou a produção do sulfato de cálcio dopado com disprózio ($\text{CaSO}_4\text{:Dy}$). Este material possui excelentes propriedades dosimétricas e é o único dosímetro à base de CaSO_4 utilizado comercialmente. O $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ comercial recebe o nome de TLD-900 e é produzido sob a forma de pó e de pastilhas, de 6 mm de diâmetro, com 0,2 ou 0,8 mm de espessura, pesando 10 e 50 mg, respectivamente. Em comparação com o dosímetro comercial mais difundido no mundo e utilizado como padrão, o fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti ou, comercialmente, TLD-100), o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ apresenta-se 38 vezes mais sensível, embora possua um número atômico efetivo (Z_{eff}) maior, o que aumenta a dependência energética e o deixa em desvantagem ao ser utilizado

como um dosímetro pessoal, pois superestima a dose depositada no indivíduo. Apesar do seu Z_{eff} relativamente alto (15,3), o CaSO_4 é utilizado tanto em dosimetria ambiental e de doses altas, quanto em dosimetria pessoal e clínica, pois apresenta alta sensibilidade, dose mínima detectável da ordem de micrograys e grande faixa de linearidade (CAMPOS, 1998).

A aplicabilidade do CaSO_4 na dosimetria TL é diversa. Entretanto, este material também pode ser utilizado na dosimetria das radiações por meio da técnica de luminescência opticamente estimulada (LOE). A LOE é uma técnica que utiliza os mesmos princípios da termoluminescência, a não ser pela fonte de estímulo, que, na LOE, é a luz. Essa técnica vem sendo estudada e aplicada na dosimetria das radiações ionizantes desde meados da década de 1970. O $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ foi o primeiro material à base de CaSO_4 a ser estudado utilizando-se essa técnica, mas não obteve considerável aplicabilidade, pois foi observado que seu sinal fosforescente tem uma vida longa, com um decaimento de cerca de 50% somente após 80 segundos de estimulação, o que não é favorável para esse tipo de dosimetria (PRADHAN e AYYANGAR, 1977).

Embora os dosímetros TL/LOE sejam dosímetros passivos, ou seja, a leitura não é realizada no instante da exposição, o que gera uma perda do sinal, seu vasto uso se dá, sobretudo, devido à possibilidade de reutilização, alta sensibilidade, fácil produção, grande viabilidade comercial e disponibilidade em tamanhos pequenos, o que possibilita a monitoração da dose em geometrias difíceis. Durante o uso, geralmente esses dosímetros são protegidos em estojos produzidos com materiais de baixo coeficiente de atenuação para radiações ionizantes e alta atenuação da luz, para que esta não influencie no sinal TL/LOE. (CAMPOS, 1998; LAKSHMANAN, 1999; OLIVEIRA *et al.*, 2009).

1.2. Justificativa

É evidente que muitos materiais à base de CaSO_4 (principalmente o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$) já são bem conhecidos e muito utilizados em aplicações dosimétricas, entretanto, é importante a continuidade de pesquisas sobre incorporação de novos tipos de dopantes à matriz do sulfato, a fim de se buscar melhorar a sua sensibilidade e resposta TL. Também é de extrema importância o avanço de pesquisas que busquem novas rotas de produção, que resultem em dosímetros sensíveis e de baixo custo.

Pesquisas recentes (NUNES, 2012; DOULL *et al.*, 2014) têm proposto a incorporação de novos elementos como co-dopantes de dosímetros bem conhecidos, como o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$

e o $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$. Junot *et al.* (2011) observaram que a incorporação de prata ao $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ possibilita emissões TL e exoeletrônicas termicamente estimuladas mais intensas do que no material sem prata. O aumento das intensidades das emissões foi ainda mais expressivo quando a prata foi incorporada como co-dopante na forma de aglomerados de nanopartículas ($\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$). Entretanto, ainda não se conhece bem os mecanismos de interação das nanopartículas de prata na rede cristalina do $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ que geram o aumento da emissão termoluminescente, de forma que é importante uma caracterização óptica e estrutural desses novos materiais. Nunes e Campos (2008) estudaram o elemento cério como co-dopante do $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e obtiveram um dosímetro alternativo, com baixos custo e dependência energética como principais vantagens em relação ao $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e o LiF:Mg,Ti já comercializados. Elementos terras-raras não usuais como dopantes em matrizes de CaSO_4 , como o térbio (Tb) e o itérbio (Yb) têm se mostrado promissores como dopantes do CaSO_4 . Esses elementos são bastante empregados em complexos vítreos óticos, porque induzem alteração no comprimento de onda de emissão desses materiais (e, conseqüentemente, a cor) devido ao efeito chamado *up-conversion*. Esse efeito é também conhecido como conversão ascendente, em que há emissão de um fóton com energia maior que a energia do fóton de excitação, devido à transferência de energias. Ademais, pesquisas recentes (KULKARNI *et al.*, 2014; KEARFOTT *et al.*, 2015) demonstraram a aplicabilidade dosimétrica do $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e do $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ na técnica LOE.

Neste trabalho, busca-se aprimorar o método de Yamashita, com o desenvolvimento de um novo sistema de crescimento de cristais de CaSO_4 , a partir do produzido por Campos (1983). Pretende-se incorporar uma modificação ao circuito de crescimento visando à sustentabilidade, a partir da reutilização do ácido sulfúrico evaporado, até então descartado. O sistema contará ainda com uma atmosfera controlada, um processo de destilação aprimorado e será totalmente isolado do meio externo, que foram adaptações já implementadas por Nunes e Campos (2008).

Além do desenvolvimento dessa nova rota de produção, a inovação deste trabalho está no emprego de novos elementos dopantes e co-dopantes, como o térbio e o itérbio, na matriz do CaSO_4 . Com tais incorporações, está se buscando produzir dosímetros alternativos aos difundidos no mercado, caracterizar estrutural e opticamente os compostos $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ e estudar a aplicabilidade deles na dosimetria por LOE, que nunca antes foi avaliada.

1.3. Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho são:

- Implementar uma nova rota de produção de dosímetros à base de CaSO_4 , composta por um sistema de crescimento selado, uma atmosfera de ar controlada, um sistema de destilação aprimorado e um mecanismo de reaproveitamento do ácido sulfúrico.
- Produzir compósitos de sulfato de cálcio dopado com térbio e itérbio ($\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$) e com térbio e európio ($\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$), em diferentes concentrações dos dopantes;
- Produzir compósitos de sulfato de cálcio dopado com túlio ($\text{CaSO}_4\text{:Tm}$), com túlio e prata ($\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$), com európio ($\text{CaSO}_4\text{:Eu}$) e com európio e prata ($\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$)
- Analisar as propriedades termoluminescentes dos materiais produzidos;
- Avaliar, de forma comparativa, a viabilidade do uso desses compostos como dosímetros termoluminescentes.
- Avaliar as propriedades ópticas e estruturais dos compósitos, bem como a aplicabilidade deles em dosimetria por LOE.

2. ESTADO DA ARTE

A primeira aplicação da termoluminescência para a dosimetria das radiações foi relatada por Lyman (1935), quando ele utilizou o sulfato de cálcio dopado com manganês ($\text{CaSO}_4\text{:Mn}$) na detecção da radiação ultravioleta. Naquela época, o sulfato de cálcio era sintetizado e ativado por meio da rota de precipitação salina. Com o início da Era Nuclear, após o lançamento das bombas atômicas sobre Hiroshima e Nagasaki, em 1945, os materiais termoluminescentes passaram a ser utilizados na detecção da radiação ionizante e, devido à sua bem sucedida aplicação na monitoração individual e ambiental, os estudos acerca da dosimetria termoluminescente se intensificaram nas últimas décadas.

Quanto às propriedades termoluminescentes, Watanabe (1951) observou que o $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ não é adequado para a dosimetria das radiações, pois o nível de energia de seus centros de captura de portadores de cargas, comumente chamados de armadilhas, é muito baixo, resultando em uma rápida perda de sinal. Daniels *et al.* (1953) aplicaram o $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ durante testes nucleares e observam que embora o material tenha uma alta sensibilidade, possui alto desvanecimento e pico de emissão em torno de 130 °C, o que limita o seu uso a medidas de laboratório de curta duração e baixa temperatura.

Na busca por um novo material que pudesse ser aplicado à dosimetria das radiações sem as limitações do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, Medlin (1961) desenvolveu a variação da rota de precipitação salina em presença de ácido sulfúrico, e dopou o sulfato de cálcio com samário (Sm). O $\text{CaSO}_4\text{:Sm}$, então um novo dosímetro alternativo ao $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$, também não foi utilizado por muito tempo. Embora apresentasse sinal TL com pico em torno de 230 °C, a luz emitida pelo cristal possui comprimento de onda próximo ao infravermelho. Essa é uma característica indesejável, pois, durante o processo de leitura, o dosímetro é posicionado sobre uma prancheta (lâmina) metálica, cujo aquecimento é necessário para promover o estímulo do sinal TL. Ao aquecer, o suporte metálico também emite no infravermelho, o que causa interferência com a emissão infravermelha do material.

Investigações em amostras de CaSO_4 nominalmente puro revelaram que as emissões TL apresentadas podiam ser atribuídas às diferentes impurezas residuais de terras raras existentes originalmente no material. Essas impurezas desempenham importante papel como centros de emissão no CaSO_4 . Os elementos terras-raras, ou metais terras-raras, são o conjunto de elementos químicos formados pelo escândio, ítrio e lantanídeos. Esses elementos podem ser

encontrados nos mesmos minérios e apresentam propriedades físico-químicas semelhantes. São assim chamados, pois eram encontrados na terra na forma de óxidos metálicos em alguns minerais considerados raros. Hoje, sabe-se que são elementos com relativa abundância na natureza e o desenvolvimento de técnicas de separação de alto rendimento na década de 50 do século XX possibilitou o uso deles em larga escala em diversos produtos.

Entretanto, a aplicação dos fósforos $\text{CaSO}_4\text{:TR}$ na dosimetria TL da radiação originou-se apenas na década de 1970, quando Yamashita *et al.* (1971) propuseram um método eficiente e relativamente simples para dopar o CaSO_4 utilizando terras-raras, conhecido como método Yamashita ou rota de evaporação lenta. Essa foi a primeira rota utilizada na ativação do CaSO_4 com íons TR, e consiste na dissolução do sulfato de cálcio puro em ácido sulfúrico, dissolução do óxido do elemento dopante na solução, agitação e evaporação completa do ácido. Com essa rota de síntese, Yamashita *et al.* (1971) produziram dois novos dosímetros: o sulfato de cálcio dopado com túlio ($\text{CaSO}_4\text{:Tm}$) e o sulfato de cálcio dopado com disprósio ($\text{CaSO}_4\text{:Dy}$).

Tanto o $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ como o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ apresentam alta sensibilidade, com picos de sinal TL em torno de 210 °C e uma estabilidade muito maior que a do $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ até então proposto. O $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ se destacou, pois apresenta maior estabilidade do sinal TL e sensibilidade à luz ultravioleta. Os dosímetros à base de sulfato de cálcio e dopados com terras-raras passaram a ser cada vez mais favorecidos por causa de sua alta sensibilidade e da facilidade com que podem ser obtidos em laboratório. Sucedeu-se, então, uma série de estudos e modificações na rota proposta por Yamashita:

- 1982 – Morato substitui o sulfato de cálcio pelo carbonato de cálcio;
- 1983 – Campos utiliza o nitrogênio como gás de arraste em um sistema selado, criando um sistema de arraste, que leva os vapores de ácido pelo sistema até a sua neutralização e eliminação.
- 1984 – Calvert e Danby substituem o sulfato de cálcio por nitrato de cálcio.
- 1986 – Campos e Lima substituem o nitrogênio pelo ar ambiente comprimido.
- 1990 – Kása adiciona peróxido de hidrogênio ao ácido sulfúrico.
- 2004 – O Laboratório de Materiais Dosimétricos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (LMD/IPEN) passa a utilizar uma bomba de vácuo para sugar o ar ambiente e gerar o sistema de arraste.

A rota da evaporação lenta é objeto de estudo de várias pesquisas atuais e continua sendo a mais utilizada na produção do CaSO_4 .

Em 1990, Van Der Voort e Blasse (1990) desenvolveram uma rota de síntese de estado sólido para a produção do CaSO_4 dopado, entretanto essa rota é protegida por patente, o que impossibilita o seu teste por pesquisas independentes.

Em 1999, Lakshmanan (1999) realizou um estudo sistemático do CaSO_4 dopado com todos os lantanídeos e observou que as maiores sensibilidades eram apresentadas pelo $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, como esperado, e pelo $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, que até aquela data não havia sido avaliado. Kher *et al.* (2007) observaram que o európio (Eu) também é um ativador promissor, e desde então várias pesquisas vêm sendo realizadas com o sulfato de cálcio dopado com európio ($\text{CaSO}_4:\text{Eu}$). Ao longo dos dez últimos anos, vários elementos terras-raras além do Dy, Tm, Tb e Eu têm sido usados como ativadores e co-ativadores do CaSO_4 . Dentre eles estão: cério (Ce), neodímio (Nd), ítrio (Y) e érbio (Er).

Pesquisas envolvendo nanomateriais (ou seja, materiais em escala nanométrica) estão em franco desenvolvimento em vários campos da ciência dos materiais, da química e da física. Como resultado do tamanho dos nanomateriais, novas propriedades eletrônicas, ópticas, e magnéticas, são esperadas. Assim sendo, as propriedades físicas e químicas de um nanomaterial diferem bastante daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido possibilitando potencial aplicação em vários campos tecnológicos (BRUST e KIELY, 2002). Pesquisas recentes apontam para aperfeiçoamentos nas características dosimétricas do CaSO_4 quando co-dopado com combinações específicas de elementos TR e produzidos em escala nanométrica, o que aumenta a sensibilidade do sinal TL e melhora a sua aplicabilidade na dosimetria das radiações. Salah *et al.* (2006) e Zahedifar *et al.* (2007) defendem que as nanopartículas alteram as características de condução elétrica desse semicondutor, melhoram a intensidade TL e diminuem o desvanecimento do material microcristalino.

Além dos elementos dopantes já listados, foi observado que partículas de prata (Ag) foram empregadas para melhorar as características luminescentes em alguns materiais semicondutores. Madhusoodanan *et al.* (2009) relataram o desenvolvimento do novo material termoluminescente duplamente dopado, o $\text{KMgF}_3:\text{Eu},\text{Ag}$, com melhores características termoluminescentes em comparação com o $\text{KMgF}_3:\text{Eu}$. Junot *et al.* (2011) observaram que a incorporação de prata ao $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ possibilita emissões TL e exoeletrônicas termicamente estimuladas mais intensas do que no material sem prata, principalmente quando a prata foi incorporada como co-dopante na forma de aglomerados de nanopartículas ($\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}$).

3. *FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA*

3.1. Conceitos sobre radiação

3.1.1. Interação da radiação com a matéria

Ao passar pela matéria, os fótons interagem com os átomos de diversas formas. O tipo de interação depende da energia do fóton e do número atômico (Z) dos elementos constituintes da matéria.

O efeito fotoelétrico ocorre geralmente com fótons de baixa energia e elementos de alto número atômico. Caracteriza-se pela interação do fóton com um elétron orbital fortemente ligado, de camadas mais internas. O fóton transfere toda a sua energia para o elétron (fotoelétron) que é ejetado do átomo com energia igual à diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron no átomo (PODGORSAK, 2005).

Quando fótons de energias entre 50 keV e 500 keV atravessam a matéria, o espalhamento Compton é o tipo dominante de interação em materiais com números atômicos baixos, como o tecido humano ($Z_{\text{eff}} = 7,5$). Neste tipo de interação, o fóton tem sua trajetória desviada e transfere parte de sua energia para um elétron de camadas externas, ejetando-o do átomo. O elétron ejetado é chamado de elétron Compton e o ângulo de espalhamento do fóton depende da quantidade de energia transferida do fóton para o elétron (POWSNER e POWSNER, 2006).

Na produção de pares o fóton interage com o núcleo do alvo, desaparecendo e produzindo um par elétron-pósitron. Para que ocorra a produção de pares a energia do fóton deve ser maior que 1,02 MeV. Uma condição primordial para a ocorrência de todas as interações é que o momento e a energia dos fótons e partículas se conservem.

Para o tecido humano, fótons com energias abaixo de 50 keV interagem predominantemente através do efeito fotoelétrico. Para energias maiores, o efeito Compton predomina até fótons com energias da ordem de 20 MeV, quando a produção de pares passa a ser predominante (POWSNER e POWSNER, 2006).

Sendo assim, para que um material possa ser usado na dosimetria pessoal, faz-se necessário que seu número atômico efetivo (Z_{eff}) seja próximo ao do tecido humano, pois, caso este seja menor que 7,5, ocorrerá uma subestimativa da dose porque menos energia será depositada no dosímetro (maior probabilidade de ocorrência do efeito compton). Para

dosímetros com Z_{eff} maior que 7,5 há uma sobre-estimativa da dose, visto que predomina a ocorrência do efeito fotoelétrico, que deposita toda a energia do fóton na matéria.

Os elétrons interagem com a matéria por meio de interações coulombianas, visto que são partículas carregadas. Dessa forma, os elétrons incidentes depositam energia ao longo do percurso, até serem totalmente freados e absorvidos pelo meio. A distância percorrida por um feixe de elétrons no meio é definida como alcance, sendo da ordem de poucos milímetros para elétrons com energias inferiores a 1 MeV.

3.1.2. Dosimetria das radiações

Como já dito anteriormente, a dosimetria das radiações relaciona de forma quantitativa as medições específicas feitas no campo de radiação com as mudanças físicas, químicas e/ou biológicas provocadas pela radiação.

Considerando os danos biológicos que a radiação pode causar nos seres vivos quando expostos, tornou-se necessário estabelecer meios de proteção aos que trabalham com radiação (indivíduos ocupacionalmente expostos - IOE) e à população em geral. Órgãos regulamentadores como a ICRU (*International Commission on Radiation Units and Measurements*) e a ICRP (*Internacional Commission of Radiation Protection*) introduziram grandezas que visam apontar uma indicação de risco à saúde humana devido à exposição às radiações ionizantes. Três grandezas físicas são definidas para se medir a radiação: a exposição (X), a dose absorvida (D) e a dose equivalente (H). Neste trabalho, enfatiza-se a dose absorvida, pois a exposição é definida em termos da ionização das partículas do ar, não sendo adequada para descrever a energia de qualquer tipo de radiação absorvida por qualquer tipo de meio. Por outro lado, as mudanças químicas e biológicas que ocorrem no meio exposto a raios X, gama ou elétrons, por exemplo, dependem da energia absorvida por ele. Dessa maneira, a ICRU definiu a grandeza dose absorvida D como sendo a razão entre a energia E absorvida da radiação e a massa m do absorvedor.

$$D = \frac{E}{m} \quad (3.1)$$

A ICRU adotou para unidade de dose absorvida o Gray (Gy). No Sistema Internacional de Unidades, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$. (TURNER, 2007).

3.2. Termoluminescência

3.2.1. Introdução

Vários materiais apresentam emissão de luz devido à absorção de determinada energia de radiação. Esse fenômeno é conhecido como luminescência e o comprimento de onda da luz emitida é característico do material luminescente, e não da radiação incidente (McKEEVER, 1985). A emissão de luz é caracterizada por um tempo T_c para a sua ocorrência após a absorção da radiação, e este parâmetro permite subclassificar o processo de luminescência. Assim, pode-se distinguir entre fluorescência em que $T_c < 10^{-8}$ s e fosforescência em que $T_c > 10^{-8}$ s (PANDEY *et al.*, 2011).

A termoluminescência é definida como a emissão de luz termicamente estimulada por um material que previamente absorveu energia da radiação e não deve ser confundida com a luz espontaneamente emitida por uma substância quando ela é aquecida. Esse tipo de emissão de luz é a incandescência e se contrapõe à luminescência.

Para a ocorrência da termoluminescência o material deve ser dielétrico ou semicondutor; deve ter, em algum momento, absorvido energia durante alguma exposição à radiação e deve ser aquecido para ocorrer a emissão de luz (McKEEVER, 1985).

Uma característica importante da termoluminescência é que, uma vez aquecido e excitado para emitir luz, o material termoluminescente não pode mais emitir luz pelo simples resfriamento e reaquecimento. Para que ele apresente suas características termoluminescentes novamente, faz-se necessária uma nova absorção de energia de radiação devido a uma nova exposição.

3.2.2. Teoria de bandas

A teoria de bandas do estado sólido é uma ferramenta bastante útil para explicar o fenômeno da termoluminescência. Os materiais termoluminescentes (TL) são, em geral, cristais iônicos constituídos de três bandas energéticas: a banda de valência, onde se encontram os elétrons em seu estado fundamental, a banda de condução, onde podem ser encontrados elétrons suficientemente energéticos para “percorrer” o cristal e a banda proibida ou *gap*, onde não há probabilidade de encontrar o elétron.

Quando a radiação ionizante interage com o material termoluminescente, os elétrons são excitados para a banda de condução, criando um buraco na banda de valência. Esses pares de

elétrons e buracos migram através do material até que se recombinem ou que sejam capturados em estados metaestáveis de energia, localizados na banda proibida, denominados de centros de captura ou armadilhas. Ao aquecer o material, os portadores de carga (elétrons ou buracos), absorvem energia térmica suficiente para saírem das armadilhas, indo os elétrons para a banda de condução e os buracos, para a banda de valência. Se as armadilhas dos elétrons forem mais rasas, estes escapam antes que os buracos adquiram energia suficiente para se libertarem das suas armadilhas, e vão para a banda de condução, onde podem se movimentar livremente no cristal até se recombinarem com os buracos capturados, havendo a emissão de luz. Entretanto, é mais comum que as armadilhas de buracos sejam mais rasas, de forma que estes são liberados antes dos elétrons, sigam para a banda de valência e se recombinem com os elétrons armadilhados, ocasionando a emissão de luz (CAMPOS, 1998; MCKEEVER *et al.*, 1995). Dessa forma, a luz medida na emissão termoluminescente está diretamente ligada à população de elétrons e buracos, que depende da exposição recebida pelo cristal. Assim, é possível relacionar a dose absorvida com a intensidade TL do material. A Figura 3.1 exemplifica este modelo energético.

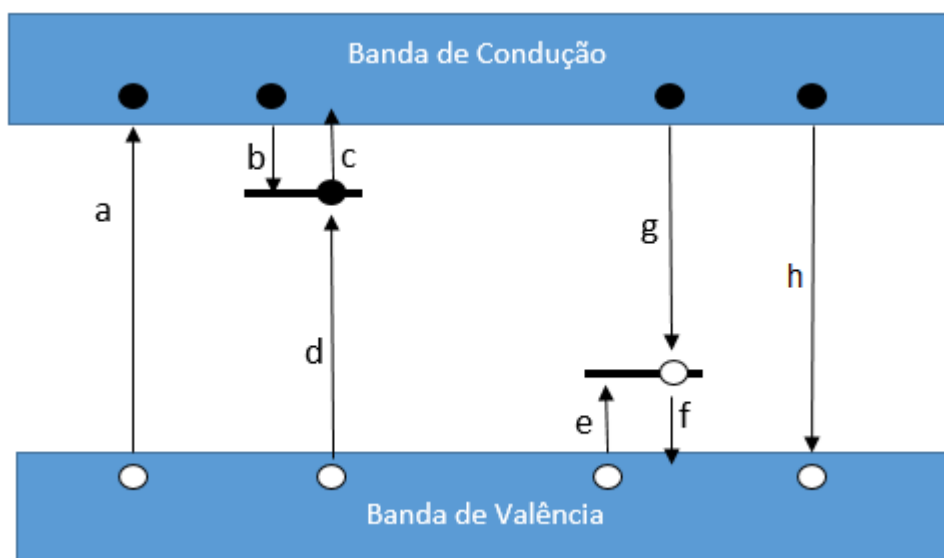


Figura 3.1. Esquema das transições eletrônicas que ocorrem durante o processo de ionização e de aquecimento do cristal: (a) ionização; (b) e (e) armadilha de elétrons e de buracos respectivamente; (c) e (f) desarmadilhamento dos elétrons e buracos; (d) e (g) recombinações indiretas; (h) recombinação direta (Adaptado de McKEEVER, 1985).

3.2.3. O modelo simples

Após o processo de irradiação, a velocidade de retorno ao estado de equilíbrio do sólido está diretamente relacionada com a temperatura do material TL. Elevando-se a temperatura do material, aumenta-se a probabilidade de liberação dos elétrons. Na banda de condução, os elétrons migram até se recombinarem num centro de recombinação (R). Em um modelo empregado para explicar esse processo, considerado simples, esse centro de recombinação é um centro luminescente e a recombinação de elétron e o buraco conduz esse centro a um estado excitado mais elevado. O retorno ao estado fundamental gera a emissão de um quantum de luz, que é a termoluminescência (McKEEVER *et al.*, 1995).

A probabilidade p , por unidade de tempo, de um elétron escapar dos centros de captura é dada por:

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Em que:

s : fator de frequência ou fator de tentativa de escape;

E : profundidade dos centros de captura ou energia de ativação;

k : constante de Boltzmann;

T : temperatura.

Se $E \gg kT_0$, o elétron permanece aprisionado por um longo período de tempo. A intensidade de termoluminescência $I(t)$ é proporcional à taxa de recombinação de buracos e elétrons armadilhados, e é dada por:

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = n_c m A_m \quad (3.3)$$

Sendo:

m : concentração de buracos capturados nos centros de recombinação;

n_c : concentração de elétrons livres na banda de condução;

A_m : probabilidade de recombinação;

t : tempo.

A taxa de mudança na concentração de elétrons capturados, dn/dt , é igual à taxa de liberação térmica menos a taxa de recaptura:

$$-\frac{dn}{dt} = np - n_c(N - n)A_n \quad (3.4)$$

Sendo:

n : concentração de elétrons armadilhados;

N : concentração de centros de captura de elétrons;

A_n : probabilidade de recaptura;

A taxa de concentração de elétrons livres, dn/dt , será igual à taxa de liberação térmica diminuída da taxa de recaptura e da taxa de recombinação:

$$-\frac{dn_c}{dt} = np - n_c(N - n)A_n - n_c mA_m \quad (3.5)$$

Aplicando-se a suposição do quase-equilíbrio (QE) (CHEN e McKEEVER, 1997), que em qualquer tempo:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \text{ e } \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dm}{dt} \right| \text{ com } n_c \ll n$$

Como $n_c + n = m$ para haver neutralidade de cargas, temos que a intensidade termoluminescente será dada por:

$$I(t) = \frac{mA_m ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{(N - n)A_n + mA_m} \quad (3.6)$$

De acordo com McKeever (1985), Randall e Wilkins, em 1945, consideraram que o processo de recaptura durante o estágio de aquecimento é desprezível, ou seja, que $mA_m \gg (N - n)A_n$, e reduziram a Equação 3.6 para:

$$I(t) = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.7)$$

É fácil perceber que a taxa de esvaziamento dos centros de captura de elétrons varia com a primeira potência do número de elétrons aprisionados. Este modelo é denominado *modelo cinético de primeira ordem*.

Considerando que $T(t)=T_0+\beta t$ e realizando alguns cálculos, podemos encontrar a intensidade TL em função da temperatura T , para o modelo cinético de primeira ordem:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right) \quad (3.8)$$

Considerando que a probabilidade de recaptura é muito maior que a de recombinação e que os elétrons termicamente estimulados podem ser recapturados várias vezes antes da recombinação no centro de luminescência, Garlick e Gibson, em 1948 (McKEEVER, 1985), chegaram ao seguinte resultado para a Equação 3.6:

$$I(t) = \frac{sA_m n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{NA_n} \quad (3.9)$$

Pode-se observar, que a taxa de esvaziamento dos centros de captura de elétrons varia com a segunda potência do número de elétrons aprisionados. Este modelo é denominado *modelo cinético de segunda ordem*.

Considerando-se que as probabilidades de recaptura e recombinação são iguais, chegamos a:

$$I(t) = \frac{sn^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) m}{N + m - n} \quad (3.10)$$

Novamente considerando que $T(t)=T_0+\beta t$ e realizando alguns cálculos, podemos encontrar a intensidade TL em função da temperatura T , para o modelo cinético de segunda ordem:

$$I(T) = \frac{s}{N} n_0^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + n_0 \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta N} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right] \quad (3.11)$$

McKeever (1985) reporta, ainda, que May e Partridge, em 1964, observaram que em muitos casos a forma da curva de emissão não obedece nem à primeira nem à segunda ordem de cinética, levando à uma *cinética de ordem geral*:

$$I(t) = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.12)$$

Empregando-se a taxa de aquecimento constante, temos:

$$I(T) = n_0^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + n_0^b \int_{T_0}^T \frac{s'}{\beta} (b-1) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.13)$$

Na Figura 3.2, observa-se a representação de duas curvas de emissão TL, a de linha cheia tendo sido obtida a partir do modelo de Randall-Willkins, e a de linha tracejada a partir do formalismo de Garlick e Gibson.

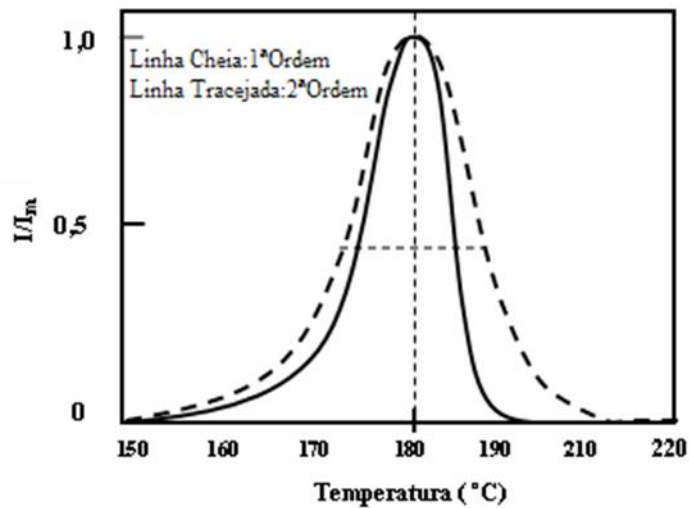


Figura 3.2. Curvas de emissão TL determinadas a partir do modelo de: i) Randall-Wilkins, cinética de primeira ordem (linha cheia); ii) Garlick & Gibson, cinética de segunda ordem (linha tracejada) (McKEEVER, 1985).

A ordem cinética pode ser encontrada experimentalmente por diversos métodos, sendo o método da forma do pico o mais simples e difundido, visto que pode ser realizado apenas analisando um número muito reduzido de pontos da curva de emissão TL (CHAGAS, 2010). Em geral, utiliza-se o ponto correspondente à temperatura de máxima intensidade, T_m , e os pontos correspondentes às temperaturas cujas intensidades representam a metade da intensidade máxima, T_1 e T_2 , de modo que $T_1 < T_m < T_2$. Tais pontos estão representados na Figura 3.3. Em seguida, utilizam-se as relações δ , τ , ω definidas como: $\delta = T_2 - T_m$, $\tau = T_m - T_1$, $\omega = T_2 - T_1$, conforme mostrado na Figura 3.3.

Halperin e Braner, em 1960, sugeriram que a ordem cinética do pico TL está relacionada com o fator geométrico $\mu_g = \delta/\omega$. Assim como mostrado por Chen em 1969, os picos que obedecem à cinética de 1ª ordem são caracterizados por $\mu_g = 0,42$ e os de 2ª ordem, por $\mu_g = 0,52$ (CHEN e McKEEVER, 1997). Fatores cinéticos como a energia de ativação E da armadilha e o fator de frequência s também podem ser facilmente obtidas por meio do método da forma do pico.

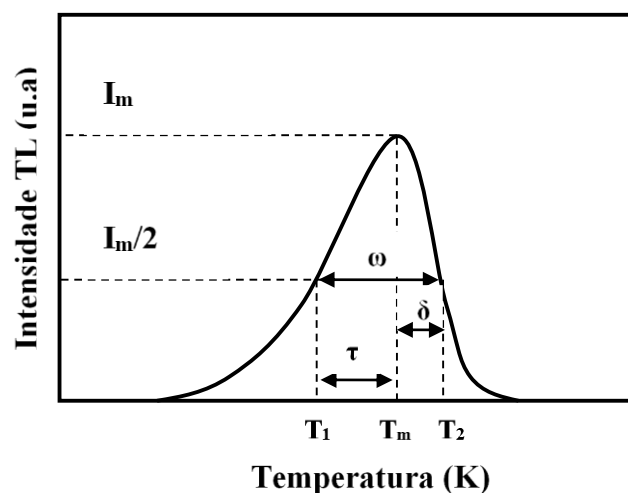


Figura 3.3. Representação de um pico de TL isolado com destaque aos parâmetros: δ , ω e τ . I_m e T_m são, respectivamente, a intensidade máxima e a temperatura de máximo do pico; T_1 e T_2 são as temperaturas associadas à metade da intensidade máxima (McKEEVER *et al.*, 1995).

3.2.4. Defeitos em Sólidos

Sólidos cristalinos exibem uma estrutura cristalina periódica. Os átomos ou moléculas posicionam-se repetidamente a distâncias fixas determinadas pelos parâmetros de célula unitária. Entretanto, esse arranjo perfeito pode ser desfeito pela presença de defeitos (geralmente vacâncias ou íons intersticiais na rede cristalina). Esses defeitos atuam como centros luminescentes nos materiais. Os dois tipos principais de defeitos são o defeito Schottky, que é caracterizado pelo deslocamento de átomos ou íons dos seus sítios para a superfície do material, deixando uma vacância (ou par de vacâncias num sólido iônico) na rede cristalina, e o defeito Frenkel, que é caracterizado pelo deslocamento de átomos ou íons do seu sítio para o interstício, também gerando uma vacância na rede cristalina (AMARAL, 2009).

Desde 1895, sabe-se que a termoluminescência é especialmente sensível a indícios de impurezas nos materiais. Dessa forma, experimentos específicos podem fornecer informações úteis das propriedades de diversos tipos de defeitos provocados pelos elementos externos à matriz cristalina de um material termoluminescente (McKEEVER, 1985). Esses elementos, conhecidos como dopantes, ajudam a aumentar a possibilidade de localizar os níveis de energia no interior da banda proibida, o que é fundamental no processo de termoluminescência. (McKEEVER *et al.*, 1995). Dopantes são elementos adicionados artificialmente e

intencionalmente em pequenas quantidades na rede cristalina do material, com a finalidade de provocar mudanças nas suas propriedades físicas. Os elementos dopantes são ditos ativadores e não devem ser confundidos com impurezas contidas no material. Impurezas são, geralmente, elementos químicos não pertencentes ao material base, sendo provenientes do processo de produção, de reagentes de partida, de contaminação etc.

3.3. Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

A luminescência opticamente estimulada é a luminescência observada durante a iluminação de um isolante ou semicondutor cristalino que foi previamente exposto à radiação ionizante. O fenômeno da LOE, assim como a TL, é explicado com a teoria de bandas dos sólidos. A excitação provocada pela radiação ionizante faz com que o cristal fique em um estado metaestável, caracterizado pelos elétrons e buracos armadilhados separadamente em defeitos da rede cristalina. Durante o processo LOE, a luz estimula a liberação das cargas dos centros de armadilhamento, resultando na recombinação entre elétrons e buracos e na excitação dos centros luminescentes do cristal. A LOE é constituída pelos fótons emitidos quando esses centros luminescentes decaem para o estado fundamental (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). Dessa forma, o fenômeno LOE pode ser descrito em três estágios. No primeiro estágio, o detector LOE é exposto à radiação ionizante. A energia depositada provoca ionizações e excitações: elétrons são promovidos para a banda de condução, onde podem se mover livremente, deixando buracos, que também podem mover-se livremente na banda de valência. Há, então, uma probabilidade de esses elétrons e buracos ficarem presos em defeitos da rede cristalina do material, com níveis energéticos entre a banda de valência e a banda de condução. O segundo estágio é caracterizado pelo período de latência entre a irradiação e o estímulo luminoso, no qual há uma concentração de elétrons e buracos em estado metaestável. Se os poços de potencial associados aos centros de armadilhamento forem suficientemente profundos, a probabilidade de escape das cargas induzidas termicamente pode ser desprezada à temperatura ambiente. A concentração de elétrons e buracos presos nas armadilhas é proporcional à energia absorvida pelo material durante a irradiação. No terceiro estágio, um fóton de comprimento de onda característico estimula o elétron, que retorna à banda de condução. Novamente na banda de condução, o elétron está livre para percorrer pelo cristal e deve encontrar um buraco armadilhado. O processo de recombinação entre o elétron e o buraco gera um defeito em um estado excitado, que retorna ao seu estado fundamental emitindo um fóton de comprimento de

onda característico (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003). A Figura 3.4 ilustra esse processo, que é a base para a dosimetria LOE.

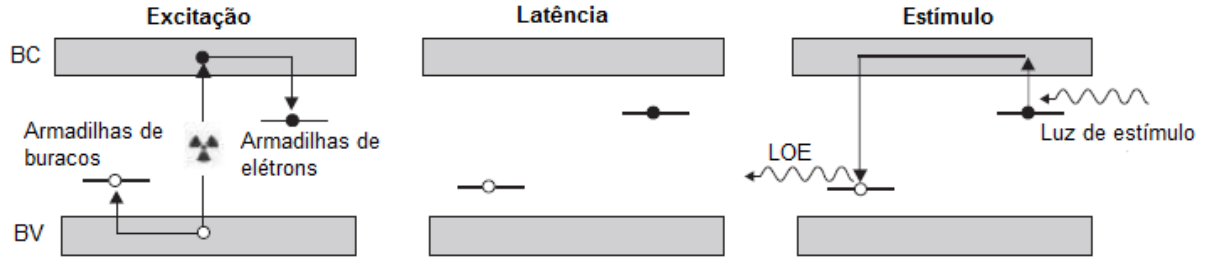


Figura 3.4. Estágios envolvidos no processo LOE: excitação, latência e estímulo (Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

De maneira simplificada, pode ser mostrado que a intensidade LOE decai exponencialmente durante a estimulação. Por exemplo, seja n a concentração de elétrons armadilhados, p a probabilidade de escape do elétron para a banda de condução durante o estímulo óptico e considerando que não há possibilidade de rearmadilhamento, a taxa da concentração de elétrons armadilhados será dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (3.14)$$

A solução da Equação 3.14 mostra que a concentração de elétrons armadilhados decai exponencialmente com o tempo de estimulação:

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (3.15)$$

Sendo n_0 a concentração inicial de cargas armadilhadas. Considerando que todos os elétrons se recombina imediatamente, a intensidade da luz emitida é proporcional a dn/dt , que, combinando as Equações 3.14 e 1.15, é:

$$I_{LOE}(t) \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = pn_0 e^{-pt} \quad (3.16)$$

A LOE dos materiais pode ser coletada através de dois modos principais de operação: a LOE de onda contínua e a LOE de onda pulsada. Na LOE de onda contínua, os dosímetros são continuamente estimulados enquanto a intensidade LOE é monitorada. Essa modalidade de estimulação, simples, é a recomendada para a maioria das aplicações. (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2010). A LOE de onda pulsada é uma técnica útil para a dosimetria de baixas doses (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). A técnica consiste na estimulação do dosímetro em

intervalos de tempo curtos (pulsos) com luzes de LEDs (*Light Emitting Diodes*) ou lasers, enquanto a luminescência é monitorada alternadamente.

A LOE ganhou popularidade na dosimetria nos últimos anos devido a algumas vantagens quando comparada com a TL (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003; McKEEVER, 2001):

- A medição não necessita de aquecimento e pode ser realizada próximo da temperatura ambiente, de forma que é menos destrutiva e potencialmente mais sensível do que a TL, pois não há perda do sinal por processos não radiativos que ocorrem a altas temperaturas;
- Geralmente, o sinal LOE pode ser medido várias vezes em uma mesma amostra, o que é impossível de ser feito com o sinal TL, visto que o aquecimento “apaga” todo o sinal;
- Após a medida do sinal LOE da amostra, um sinal TL geralmente também pode ser medido.

3.4. Dosímetros TL/LOE

3.4.1. Introdução

Como já dito anteriormente, aquecendo-se um material termoluminescente posteriormente a uma irradiação ele emite luz. Acoplando-se uma fotomultiplicadora a este material podemos mensurar esta luz, que deve ser proporcional à energia depositada no material. Por meio de um sistema medidor de TL podemos mensurar a quantidade de radiação que este material absorveu. Dessa forma, faz-se a dosimetria da radiação utilizando-se os dosímetros termoluminescentes. O mesmo processo é utilizado para a dosimetria da radiação utilizando-se dosímetros LOE, com a diferença de que o estímulo, nesse caso, é a luz e não o calor.

Os dosímetros TL/LOE são geralmente utilizados em dosimetria pessoal e ambiental. São dosímetros passivos e de fácil produção. As grandes vantagens desses dosímetros são: tamanho pequeno, possibilitando a monitoração em geometrias difíceis, sua alta reprodutibilidade e sua resposta de dose integral (cumulativa), entre outros fatores. Tais características fazem com que os dosímetros TL/LOE sejam largamente utilizados na dosimetria *in vivo*, no planejamento e na execução de diversos procedimentos radioterápicos (SOUZA *et al.*, 2008).

A Tabela 3.1 apresenta as características de alguns dos principais dosímetros termoluminescentes utilizados comercialmente. Nessa tabela, a dependência energética está sendo mostrada pela razão entre a resposta TL após irradiação com 30 keV e com ^{60}Co . A

sensibilidade das amostras está sendo apresentada de forma normalizada, relativa à resposta do LiF:Mg,Ti.

Tabela 3.1. Principais características dos TLD populares (Adaptado de McKEEVER, 1985).

<i>Material</i>	<i>LiF:Mg,Ti</i>	<i>CaSO₄:Dy</i>	<i>Li₂B₄O₇:Mn</i>	<i>CaF₂:Dy</i>	<i>LiF:Mg,Cu,P</i>
Pico de Emissão (°C)	210	220	210	200 e 240	232
Número Atômico Efetivo	8,14	15,3	7,4	16,3	8,14
Dependência Energética 30 keV / ⁶⁰ Co	1,3	10-12	0,9	13-15	1,3
Sensibilidade Relativa	1,0	30	0,4	16	25
Intervalo de Linearidade	50 mGy até 1 Gy	1 mGy até 30 Gy	10 mGy até 3 Gy	1 mGy até 10 Gy	1 mGy até 10 Gy
Nível de Saturação (Gy)	10 ³	10 ³	3x10 ⁴	10 ³	10 ²
Desvanecimento Térmico	5-10% por ano	7-30% em 6 meses	5% em 2 meses	25% em 4 meses	Desprezível
Desvanecimento Óptico	Não	30% em 5 horas	sensível	sensível	-

Os dosímetros LOE, embora mais recentes, já estão bem estabelecidos na dosimetria pessoal, sendo utilizados comercialmente por mais de uma década (YUKIHARA e McKEEVER, 2011). O atrativo da utilização da dosimetria LOE, ao menos na dosimetria pessoal, deriva da alta sensibilidade do óxido de alumínio dopado com carbono (Al₂O₃:C) às doses, da rápida leitura e da possibilidade de releitura para confirmação de estimativa de doses absorvidas.

O Al₂O₃:C foi introduzido na década de 1990 como um material TL altamente sensível (50 vezes mais sensível que o LiF:Mg,Ti). Como seu sinal TL era fortemente influenciado pela exposição à luz, foi desenvolvido para aplicações em LOE e hoje é o único dosímetro LOE disponível comercialmente pela Landauer Inc. Sua resposta é linear da ordem de micrograys até 10 Gy e seu número atômico efetivo é 11,3 (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

3.4.2. Curva de Emissão

O principal parâmetro de caracterização de um material termoluminescente é a sua curva de emissão. Essa curva representa a intensidade de luz emitida por um material TL em função da temperatura a que este material é submetido. É preferível que o material tenha uma curva de emissão simples, com poucos picos bem resolvidos; entretanto, geralmente uma curva de emissão consiste de vários picos, sendo cada um deles associado a uma determinada armadilha e definido pela temperatura onde ocorre a emissão máxima. O pico de emissão TL é formado de acordo com a probabilidade de escape do elétron (ou buraco) da armadilha correspondente. Se a temperatura do material for menor que a do pico considerado, poucos portadores de carga são liberados, e a luz emitida é fraca. À medida que o material é aquecido, a probabilidade de escape aumenta, causando um aumento da emissão, que é máxima na temperatura do pico. Em seguida, devido à redução de portadores de carga armadilhados, a intensidade TL decresce novamente (CAMPOS, 1998).

A curva de emissão LOE representa a intensidade da luz emitida pelo material em função do tempo de estimulação com a luz. Como todas as armadilhas são simultaneamente excitadas, a curva LOE é caracterizada por um decréscimo exponencial da intensidade LOE.

3.4.3. Sensibilidade

Segundo Campos (1998), a sensibilidade de um material é definida como a intensidade do sinal TL/LOE emitido por unidade de dose absorvida. No entanto, para os TLD é mais comum a utilização da sensibilidade relativa, que é a comparação do sinal TL do material com a resposta TL do LiF (TLD-100), que é considerado com sensibilidade igual a 1. Embora a sensibilidade relativa não seja definida para os dosímetros LOE, é comum a comparação com o $Al_2O_3:C$, que é o melhor dosímetro LOE até então avaliado.

3.4.4. Linearidade

Uma propriedade obviamente desejável dos dosímetros TL/LOE é que eles exibam uma relação linear entre a dose absorvida e a intensidade TL/LOE. Entretanto, isto nem sempre é possível e, em muitos casos, utiliza-se uma faixa de dose onde a resposta do dosímetro é supralinear com a dose, aplicando-se fatores de correção. Quando a dose absorvida pelo

material é alta o suficiente para que todas as armadilhas fiquem ocupadas por elétrons, atinge-se a saturação e a intensidade TL/LOE passa a ser constante para qualquer valor de dose acima ou há perda de intensidade. A Figura 3.5 mostra uma curva de calibração padrão de um material termoluminescente genérico.

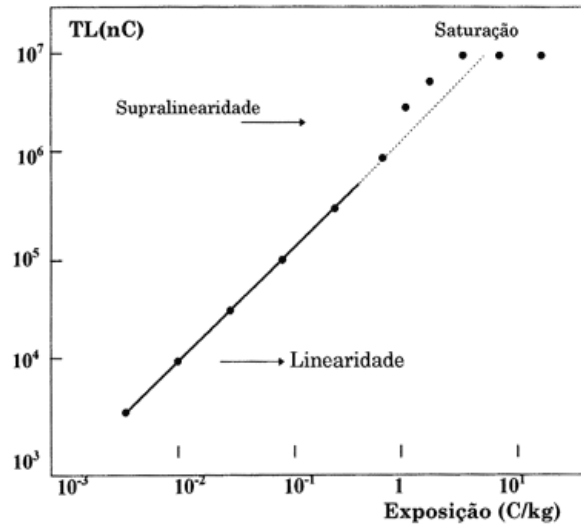


Figura 3.5. Curva típica de resposta TL de um material em função da exposição à radiação (CAMPOS, 1998).

3.4.5. Dependência energética

Outra característica importante de um dosímetro TL/LOE é sua variação de resposta de dose com a energia da radiação incidente. O ideal é que essa variação seja zero e o dosímetro não apresente dependência energética. Entretanto, dosímetros reais apresentam variações na resposta de dose de acordo com a energia da radiação, de forma que, quanto menor for a dependência energética melhor é a qualidade do dosímetro. Dessa maneira, quando se utiliza um dosímetro TL/LOE em um campo de radiação eletromagnética, é importante conhecer a dependência da resposta TL/LOE com a energia da radiação (CALDAS, 1980). A forma de interação da radiação com a matéria está relacionada com o número atômico dos constituintes dessa matéria. Sendo assim, a resposta TL/LOE em função da energia dos fótons incidentes é muito afetada pelo número atômico efetivo do fósforo.

3.4.6. Desvanecimento

Desvanecimento, ou *fading*, é o processo de liberação espontânea dos elétrons dos centros de captura, o que proporciona recombinações e perda da intensidade TL/LOE do material com o tempo. Um dosímetro ideal não deve apresentar desvanecimento de sua resposta TL/LOE. Esse fenômeno é provocado, principalmente, pelas variações de temperatura (desvanecimento térmico), alterando-se, assim, a probabilidade de escape dos elétrons dos centros de captura. No entanto, o escape pode ocorrer ainda em função da influência da luz (desvanecimento óptico), principalmente a ultravioleta. Se o *fading* no material é causado por outros fatores, como atrito ou umidade, por exemplo, ele é dito anômalo.

É importante observar que os centros de captura mais rasos apresentam um desvanecimento térmico maior que os mais profundos, visto que são mais facilmente estimulados pela energia térmica ambiente. Essa instabilidade pode afetar os resultados de avaliação de um fósforo como dosímetro TL/LOE (CHAGAS, 2010).

3.4.7. Tratamento térmico/óptico

Uma das grandes vantagens dos dosímetros TL/LOE é sua capacidade de reutilização, quantas vezes forem necessárias. Mas para que um TLD possa ser reutilizado ele precisa passar por um tratamento térmico, a fim de restaurar suas propriedades originais, eliminando sinais residuais. Existem diferentes tipos de tratamentos térmicos: tratamento pré-irradiação com ou sem resfriamento rápido; tratamento pós-irradiação com ou sem resfriamento rápido; ou ainda a combinação de diferentes tratamentos térmicos. Os dosímetros LOE podem, ainda, passar por tratamentos ópticos, que é a exposição à luz por um determinado período de tempo.

3.4.8. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade é a consistência das medidas, ou seja, o grau em que as medidas efetuadas pelo mesmo observador e instrumento são concordantes, mantidas as mesmas condições. É importante que um mesmo dosímetro, após passar por inúmeros ciclos de tratamento térmico-irradiação-leitura, apresente sempre a mesma intensidade TL/LOE quando sofrer irradiações com energias e doses iguais.

3.4.9. Dose mínima detectável

A dose mínima detectável ou limite inferior de detecção é a menor dose mensurável pelo dosímetro TL/LOE. Para que um dosímetro possa ser utilizado em dosimetria ambiental e pessoal, que são geralmente caracterizadas por baixas doses, faz-se necessário que o limite inferior de detecção seja conhecido.

A dose mínima detectável D_0 é definida como sendo a soma da média das leituras de detectores não irradiados e do valor de 3 desvios padrões, multiplicado pelo fator de calibração ou coeficiente da reta ajustada (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979), ou seja:

$$D_0 = (\bar{B} + 3\sigma_{\bar{B}})f_c \quad (3.17)$$

Em que \bar{B} é a média das leituras dos dosímetros não irradiados; $\sigma_{\bar{B}}$ é o desvio padrão da medição dos dosímetros não irradiados e f_c é o fator de calibração.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Produção das amostras

O processo de produção das amostras pode ser dividido em três etapas:

1. Síntese dos aglomerados de prata (utilizados na produção do $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$);
2. Crescimento dos cristais de CaSO_4 ;
3. Produção das pastilhas (processo idêntico para todas as amostras).

As etapas 1 e 2 foram realizadas no Laboratório de Física Médica (LFM) do Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e a etapa 3 no Laboratório de Materiais Dosimétricos (LMD) da Gerência de Metrologia das Radiações (GMR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.1.1. Síntese dos aglomerados de prata

Métodos de síntese para a obtenção de nanopartículas de prata já são bastante conhecidos e estabelecidos na literatura (KIM *et al.*, 2006; SUN e XIA, 2002; MELO Jr. *et al.*, 2012). Uma das rotas mais simples é a conhecida como método poliol. Nesta rota, os cátions Ag^+ são reduzidos a prata metálica Ag^0 em um poliálcool. Vários precursores de prata e agentes redutores podem ser utilizados. Brust e Kiely (2002) produziram amostras em solução de etileno glicol utilizando o nitrato de prata (AgNO_3) como agente precursor e o boro hidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor, e obtiveram partículas de prata em escala nanométrica.

Neste estudo, os aglomerados de partículas de prata são obtidos a partir da adição, em um béquer, de 25 mL de solução 0,1 mol/L de AgNO_3 em etileno glicol e 5 mL de solução 0,1 mol/L de NaBH_4 em água destilada. A adição do agente redutor (NaBH_4) é realizada de forma lenta, com o auxílio de uma seringa de 10 mL que goteja a uma velocidade de aproximadamente 1 gota por segundo, caso contrário as partículas de prata sofriam forte aglomeração. A solução é mantida em um banho de gelo (para evitar aglomeração) e sob vigorosa agitação magnética por 2 horas, conforme demonstrado na Figura 4.1. Decorrido esse tempo, os aglomerados de prata são separados do meio reacional por centrifugação, lavados três vezes com álcool isopropílico e secos a uma temperatura de 80 °C. A Figura 4.2 resume o processo de síntese das partículas de prata de forma esquemática.

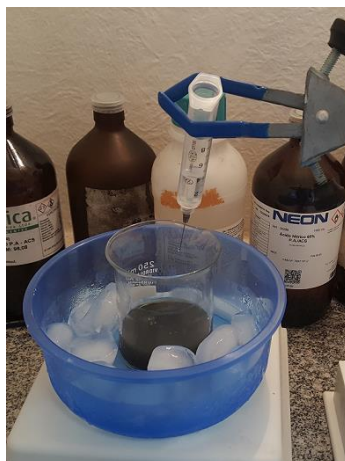


Figura 4.1. Formação das partículas de prata.

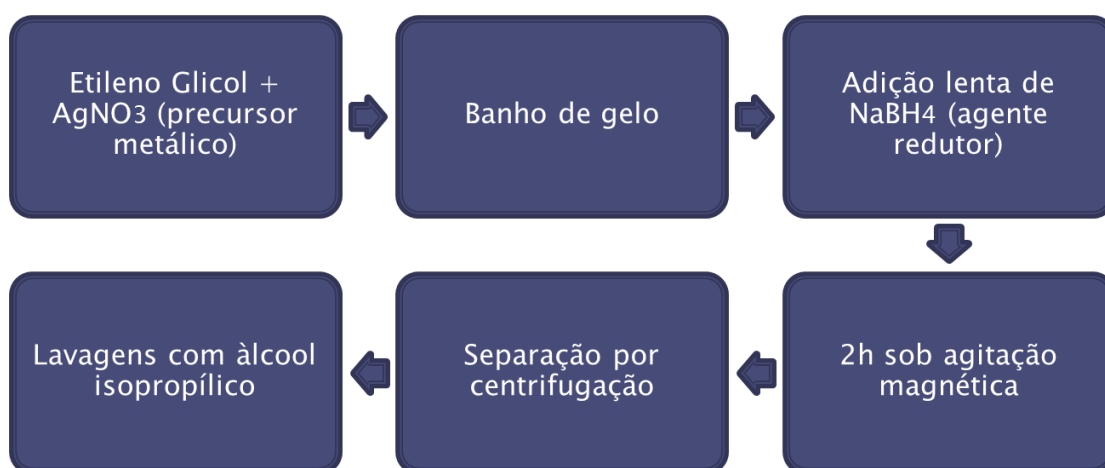


Figura 4.2. Esquema do processo de síntese das partículas de prata.

4.1.2. Crescimento de cristais de CaSO_4

Os cristais de CaSO_4 foram produzidos por uma nova rota, adaptada da rota de Yamashita *et al.* (1971) e Nunes (2012). Esta rota baseia-se na mistura de carbonato de cálcio (CaCO_3) com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Para a obtenção dos cristais, a solução de $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, resultante da mistura, é depositada em um béquer e permanece no agitador magnético a 120°C até completa homogenização e evaporação da água. Posteriormente a solução é introduzida num balão volumétrico em uma manta aquecedora a 375°C até que todo o ácido evapore (cerca de 24h). Vapores do ácido são condensados e recoletados num Erlenmeyer na saída do condensador. Este é um passo importante adicionado à rota, pois o ácido condensado pode ser reutilizado em novos crescimentos de cristais de CaSO_4 . Possíveis vapores não condensados são acondicionados em frascos lavadores contendo 250 mL de solução de hidróxido de sódio

para serem neutralizados. O crescimento dos cristais é realizado no sistema selado, à vacuo, conforme mostrado nas Figura 4.3 e Figura 4.4.



Figura 4.3. Aparato experimental utilizado no crescimento dos cristais de CaSO_4 .

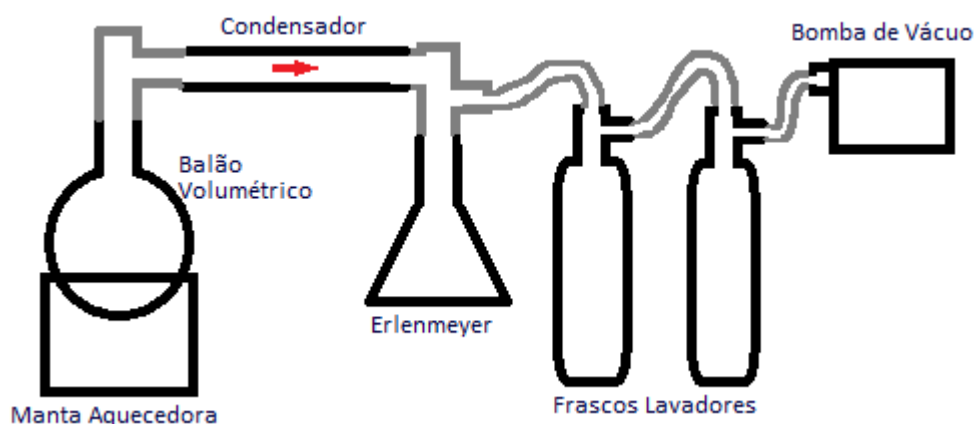


Figura 4.4. Esquema do aparato experimental utilizado no crescimento dos cristais de CaSO_4 .

A produção do CaSO_4 dopado se dá por meio da mesma rota, misturando-se carbonato de cálcio (CaCO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o óxido do dopante em proporções em mol % da massa do CaCO_3 . Para a síntese do $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ é utilizado o óxido de térbio (Tb_2O_3) nas proporções de 0,1 mol%, 0,2 mol% e 0,5 mol% e o óxido de európio (Eu_2O_3) na proporção de 0,1 mol%. Para a obtenção do $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$, o carbonato de cálcio é misturado com o óxido de térbio na proporção de 0,1 mol% e o óxido de itérbio (Yb_2O_3) nas proporções de 0,1 mol%, 0,2 mol% e 0,5 mol%. Na síntese do $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ é utilizado o óxido de túlio (Tm_2O_3) e as partículas de prata metálica Ag^0 na proporção de 0,1 mol %. O crescimento dos cristais de $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ se dá da mesma forma, sendo utilizado, neste caso, o

óxido de európio (Eu_2O_3) na proporção de 0,1 mol %. A massa (para reagentes sólidos), o volume (para reagentes líquidos), a marca e a pureza dos reagentes estão explicitados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Massa, volume, marca e pureza dos reagentes utilizados no crescimento dos cristais.

Reagente	Massa (g)	Volume (mL)	Marca	Pureza (%)
CaCO_3	$6,0000 \pm 0,0001$	—	Merck / J. T. Baker / Neon	99
H_2SO_4	—	150 ± 5	Vetec / Dinâmica	95-99
Eu_2O_3	$0,0106 \pm 0,0001$	—	Sigma-Aldrich	99,9
Tb_4O_7	$0,0118 \pm 0,0001$	—	Sigma-Aldrich	99,9
Yb_2O_3	$0,0112 \pm 0,0001$	—	Sigma-Aldrich	99,9
Tm_2O_3	$0,0115 \pm 0,0001$	—	Sigma-Aldrich	99,9
Ag^0	$0,0064 \pm 0,0001$	—	—	—

A remoção dos cristais que ficam aderidos à parede do balão volumétrico, como mostrado na Figura 4.5 é feita com o auxílio de uma espátula e água destilada. Após esse processo, é feita uma série de lavagens com água quente ($100\text{ }^\circ\text{C}$) e fria (temperatura ambiente, aproximadamente $25\text{ }^\circ\text{C}$), de forma alternada, até que o pH das amostras fique em torno de 6.



Figura 4.5. Cristais de CaSO_4 aderidos à parede do balão volumétrico.

Assim que é removido o excesso de acidez, é feita a granulometria utilizando-se um almofariz, um pistilo e peneiras com malhas de $75\text{ }\mu\text{m}$ e $150\text{ }\mu\text{m}$. Os cristais são macerados e

peneirados até serem obtidas partículas com diâmetro entre 75 e 150 μm . O pó resultante é então colocado em uma barquinha de alumina e levado ao forno, tipo mufla, para calcinação por 1 h a temperaturas de 400 $^{\circ}\text{C}$ a 750 $^{\circ}\text{C}$ para o CaSO_4 puro e por 1h a 600 $^{\circ}\text{C}$ para as amostras de CaSO_4 ativado. O forno empregado foi da marca EDG 1800. A Figura 4.6 ilustra essa etapa.

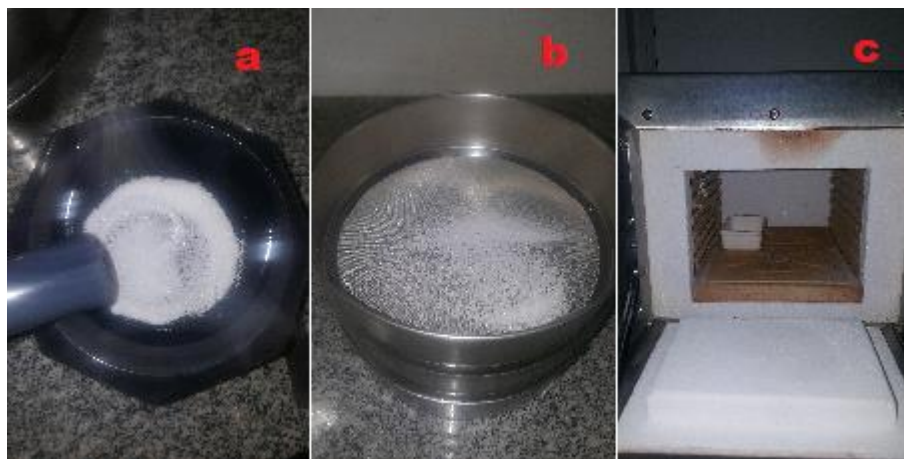


Figura 4.6. a) Material após lavagens; b) material sendo peneirado e c) material pronto para a calcinação.

A escolha da concentração dos dopantes, da temperatura de calcinação e do tamanho dos grãos foi feita com base na literatura, para amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$. Chagas (2010) e Nunes (2012) produziram o CaSO_4 dopado com terras-raras em rotas semelhantes e concluíram que a temperatura de calcinação do pó deve ser em torno de 600 $^{\circ}\text{C}$, pois esta é uma temperatura suficientemente alta para remover resíduos ácidos das amostras e suficientemente baixa para não promover o crescimento das partículas do pó cristalino, o que geraria uma redução no sinal TL do material. Nunes (2012) também realizou um estudo sistemático da concentração ideal do európio na matriz do CaSO_4 e concluiu que esta é de 0,1 mol%.

Para fins comparativos, também foram produzidas amostras de CaSO_4 dopado com térbio na concentração de 0,1 mol% ($\text{CaSO}_4\text{:Tb}$), dopado com itérbio na concentração de 0,1 mol% ($\text{CaSO}_4\text{:Yb}$), amostras de CaSO_4 puro utilizando CaCO_3 das marcas J. T. Backer e Neon (99% de pureza) e amostras de CaSO_4 puro utilizando o ácido condensado. O procedimento para o crescimento desses cristais foi semelhante ao mencionado anteriormente.

4.1.3. Produção das pastilhas

Para a produção das pastilhas, após a calcinação é adicionado politetrafluoretileno (Teflon) ao pó calcinado. O Teflon® (DuPont) é um polímero ramificado, cuja fórmula química possui carbono e flúor (D'AMORIM *et al.*, 2013). Bastante inerte e estável, ele não corrói e não reage com outros produtos químicos, sendo bastante utilizado como aglutinante na produção de dosímetros TL, oferecendo maior resistência e coesão às pastilhas obtidas como produto final. D'Amorim *et al.* (2013) relatam que este polímero só apresenta sinal TL detectável para doses acima de 100 Gy. A homogeneização entre o sulfato de cálcio dopado e o Teflon se dá em baixas temperaturas (aproximadamente 0 °C), fazendo-se uso do nitrogênio líquido. Finalmente, as amostras na forma de pó são colocadas em moldes e prensadas com pressão uniaxial de 2 toneladas numa prensa hidráulica conforme mostrado na Figura 4.7. A prensa empregada para a preparação das amostras deste trabalho pertence ao LMD/GMR/IPEN. A prensagem resulta em pastilhas de aproximadamente 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Como o ponto de fusão do Teflon é em 340 °C (D'AMORIM *et al.*, 2013), as pastilhas são sinterizadas a 400 °C por 1 h, pois esse tempo e temperatura apresentaram-se adequados, embora alguns trabalhos sugiram o processo de sinterização de 300 °C por 30 min seguido de 400 °C por 1,5 h para a sinterização de dosímetros TL/LOE (SOUZA *et al.*, 2000; ROCHA *et al.*, 2003).

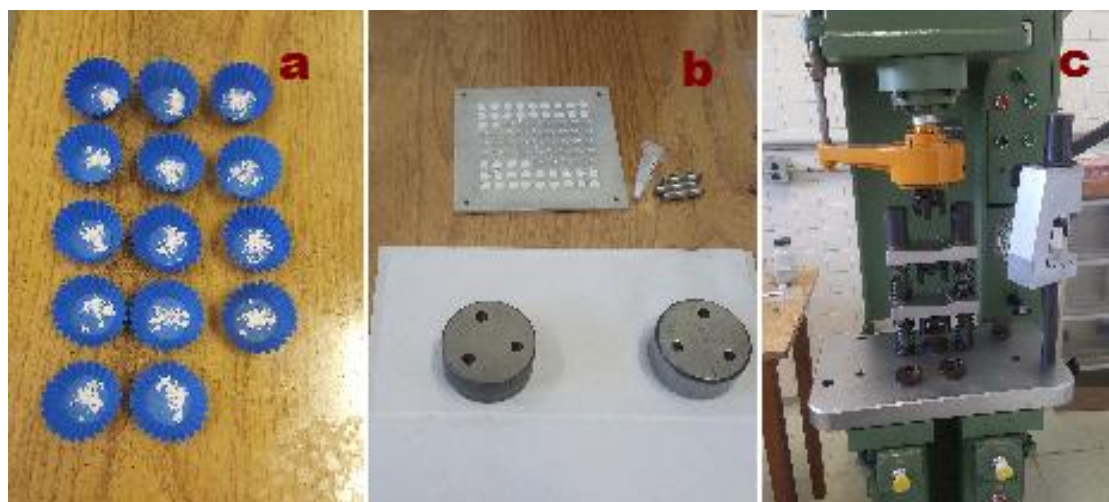


Figura 4.7. a) Material em pó pesado, b) moldes e c) prensa utilizados na produção das pastilhas.

As pastilhas estudadas foram produzidas na proporção de 1:1 entre a massa do fósforo e a massa de teflon e foi utilizado um controle rigoroso de massa, de forma que cada pastilha tivesse 40 ± 1 mg. A Figura 4.8 ilustra, esquematicamente, o processo de produção dos dosímetros.



Figura 4.8. Esquema representativo para a produção dos dosímetros.

4.2. Irradiações

Foram realizadas irradiações com a fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) do tipo aplicador dermatológico, pertencente ao Laboratório de Física Médica do Departamento de Física da UFS, a uma distância de 0,5 cm das amostras. A taxa de dose absorvida foi de 353 mGy/min e foram empregadas doses entre 0,1 Gy e 1 Gy para os testes iniciais.

A grande maioria das irradiações foram realizadas com as fontes beta de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ das leitoras TL/LOE Risø, pertencentes à Universidade Estadual de Oklahoma, nos Estados Unidos, e à Gerência de Metrologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na cidade de São Paulo (GMR-IPEN-SP). Tais fontes são acopladas às leitoras e apresentavam taxa de dose absorvida de 0,1 Gy/s na época. Nestas leitoras, os dosímetros são posicionados em *cups* metálicos, dispostos lado a lado em um carrossel, conforme mostrado na Figura 4.9.



Figura 4.9. Dosímetros posicionados no carrossel da leitora TL/LOE Risø.

A fim de analisar a resposta das amostras a altas doses, elas foram irradiadas com fontes gama pertencentes ao IPEN/SP. As irradiações com ^{60}Co foram realizadas com o irradiador industrial *Gammacell* (do Centro de Tecnologia das Radiações – CTR/IPEN) e o irradiador *Gamatron S80* da Siemens (do GMR/IPEN), mostrados na Figura 4.10. No momento das irradiações, estes irradiadores apresentavam uma taxa de kerma no ar de 0,316 Gy/s e 36,5 mGy/min, respectivamente, a uma distância de 1 m. Foram empregadas doses entre 1 e 100 Gy com o *Gammacell* e entre 0,1 e 1 Gy com o *Gamatron S80*.



Figura 4.10. Fontes de cobalto-60: a) Irradiador Gammacell; b) irradiador Gamatron S80.

Também foram realizadas irradiações com a fonte gama de ^{137}Cs do sistema irradiador de referência da marca STS (Steuerungstechnik & Strahlenschutz GmbH, Alemanha), modelo OB85, mostrado na Figura 4.11, instalado no GMR/IPEN/SP. O irradiador consiste basicamente de uma blindagem cilíndrica de chumbo com diâmetro de radiação de 14,6 cm. Na época das irradiações, a fonte apresentava uma taxa de kerma no ar de 0,98 mGy/min a uma distância de 1 m. Foram empregadas doses entre 0,1 e 1 Gy.



Figura 4.11. Sistema irradiador de referência da marca STS, modelo OB85 (^{137}Cs).

As irradiações contaram ainda com feixes de radiação X produzidos por um equipamento de radiação X industrial da marca Pantak/Seifert, modelo ISOVOLT 160HS, pertencente ao Laboratório de Calibração de Instrumentos do GMR/IPEN/SP. As qualidades de radiodiagnóstico utilizadas para as irradiações seguem os padrões do laboratório primário alemão *Physikalisch - Technische Bundesanstalt* (PTB), cujos parâmetros estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Qualidades de referência de radiodiagnóstico de radiação X implementadas no Sistema Pantak/Seifert.

Qualidade	Tensão (kV)	Corrente (mA)	CSR (mmAl)	Filtração (mm)	Energia (keV)	Taxa de kerma no ar a 1 m (mGy/min)
RQR 3	50	10	1,78	2,4	29,7	22,4
RQR 5	70	10	2,58	2,8	34,0	38,6
RQR 8	100	10	3,97	3,2	38,1	69,3
RQR 10	150	10	6,57	4,2	46,5	120

Para a realização das irradiações com feixes de fótons, os dosímetros foram enumerados e acomodados lado a lado em placas de acrílico de 3 mm de espessura. Esse arranjo experimental,

mostrado na Figura 4.12, além de facilitar o posicionamento dos dosímetros, garante sua reprodutibilidade. Todas as irradiações foram realizadas em temperatura ambiente.

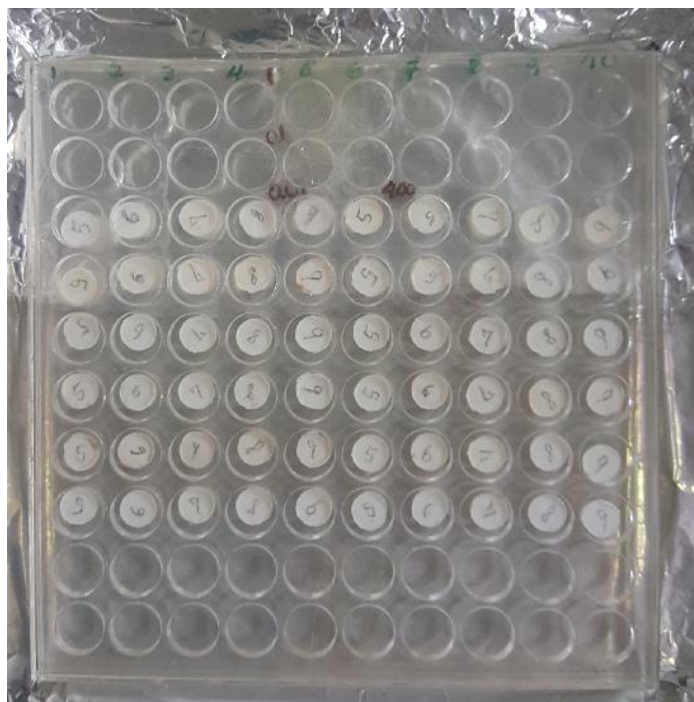


Figura 4.12. Pastilhas acomodadas em placas de acrílico, prontas para serem irradiadas.

4.3. Difratometria de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização estrutural de materiais. Esta técnica tem como base a interferência construtiva do feixe de raios X difratados pelo material a ser analisado. Neste trabalho a técnica foi empregada na identificação da fase cristalina das amostras obtidas.

Na realização das medidas foi utilizado o difratômetro Rigaku do Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais (LPCM) do DFI da UFS, de geometria Bragg-Bretano e utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu. As medições foram realizadas no modo contínuo com um intervalo de varredura de 20-80°, ao passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min. A identificação das fases cristalinas foi feita comparando-se o padrão de difração da amostra (dado experimental) com dados conhecidos do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), utilizando o software X'Pert HighScore Plus.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica bastante útil para identificar a morfologia, topografia da superfície, composição, distribuição e tamanho de partículas de uma amostra. Esta técnica baseia-se na interação de um feixe colimado de elétrons com a superfície do material a ser analisado. Nessa interação são gerados elétrons retroespalhados e secundários, que fornecem a informação necessária para a formação da imagem. Imagens de MEV não permitem aproximações maiores que 50000x, mas possuem alto contraste, de modo que é possível diferenciar elementos leves e pesados.

A técnica de MEV foi utilizada objetivando verificar o tamanho, a morfologia e o grau de aglomeração das partículas de prata produzidas. Para a realização das medidas, o pó de prata foi disperso em álcool por ultrassom e a mistura foi gotejada no porta-amostra e seca ao ar livre. As medidas foram realizadas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6510LV, pertencente ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CM-Nano) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

4.5. Medidas de Radioluminescência

Por meio das medidas de radioluminescência podemos observar o espectro de emissão fluorescente das amostras produzidas. Os espectros de emissão foram obtidos por meio de um aparato *home-made* pertencente à Universidade Estadual de Oklahoma, excitando-se as amostras com radiação X (tensão de 40 kV e corrente de 40 mA) em temperatura ambiente. Para a coleta da luminância das amostras, foi usado um espectrômetro de alta resolução da Ocean Optics. As amostras foram posicionadas de tal forma que o tubo de raios X estivesse a 45° do plano da amostra, e a fibra óptica conectada ao detector foi posicionada de modo a maximizar a intensidade luminescente. Um computador acoplado ao sistema foi utilizado para a aquisição de dados. Os espectros de emissão foram medidos no intervalo de 200 nm a 800 nm, com tempo de excitação de 3 s e tempo de integração de 1000 s.

4.6. Medidas de Termoluminescência e Luminescência Ópticamente Estimulada

A leitora termoluminescente é o equipamento utilizado para avaliar a dose em função da luz emitida. As primeiras leituras das amostras produzidas foram realizadas numa leitora *home-made* no LPCM/DFI/UFS. O equipamento é composto de um sistema que possibilita aquecimento controlado da amostra, de uma fotomultiplicadora, que transforma o sinal luminoso em um sinal elétrico amplificado, e de um sistema de processamento e apresentação do sinal. A taxa de aquecimento e a intensidade de corrente estabelecida nas medidas de TL no equipamento leitor foram respectivamente 10 °C/s e 1 µA. A tensão utilizada foi de 1 kV.

As principais leituras TL e as leituras LOE foram realizadas na Leitora TL/LOE Risø, modelo DA-20 (Figura 4.13), pertencente à Gerência de Metrologia das Radiações (GMR) do IPEN. Esta leitora consiste de um sistema de aquecimento, LEDs (*Light Emitting Diodes*) azuis, verdes e infra-vermelhos, uma fotomultiplicadora, filtros ópticos, um carrossel com suporte para 48 amostras e fontes de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (emissor beta) e ^{241}Am (emissor alfa) acopladas. Um esquema ilustrativo dos componentes da leitora é apresentado na Figura 4.14. Também foi utilizada uma leitora idêntica pertencente à Universidade Estadual de Oklahoma, nos EUA. Essas são as mesmas leitoras utilizadas para as irradiações com fonte beta descritas no item 4.2. Para a realização das medições dos espectros de emissão TL, foi acoplado um espectrômetro de alta resolução da Ocean Optics no lugar da fotomultiplicadora.



Figura 4.13. Leitora TL/LOE Risø, modelo DA-20.

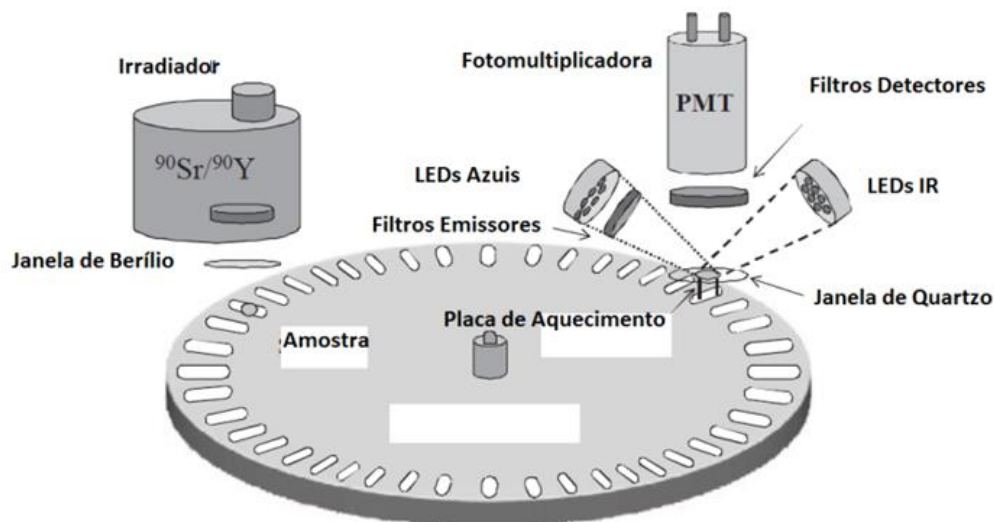


Figura 4.14. Esquema ilustrativo dos componentes da leitora TL/LOE Risø. (Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011)

As leituras LOE foram realizadas nas amostras utilizando apenas os LEDs azuis, com emissão em 470 nm, e o modo de estímulo foi o de LOE de onda contínua, no qual o sinal da amostra é captado simultaneamente ao estímulo.

Também foram realizadas algumas leituras num equipamento da marca Harshaw, modelo 3500, pertencente à Gerência de Metrologia das Radiações (GMR) do IPEN. Este equipamento deve estar sempre conectado com um tubo de nitrogênio. O fluxo de nitrogênio proveniente do cilindro de gás é usado para eliminar o oxigênio ao redor da prancheta e evitar oxidação, aumentando sua vida útil e melhorando a reprodutibilidade das respostas TL decorrentes de baixas exposições.

Foi empregada uma taxa de aquecimento de 10°C/s em todas as leituras.

4.7. Tratamento térmico de reutilização

Com a finalidade de estudar a reprodutibilidade dos dosímetros desenvolvidos, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de reutilização. As amostras foram tratadas a 400 °C por 1 h, em plaquetas de alumínio, como mostrado na Figura 4.15.



Figura 4.15. Pastilhas posicionadas para o tratamento térmico de reutilização.

4.8. Incertezas nas medições

Para avaliação da incerteza é preciso empregar conceitos estatísticos. Na maioria das vezes, são feitas medidas repetidas de um mesmo mensurando, cuja melhor estimativa do valor real é dada pelo valor médio das medições (\bar{x}), que é a soma dos x valores das medições dividida pelo número de medições (n).

Para se estimar quanto o valor médio difere do valor real, utiliza-se o conceito de desvio padrão:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.18)$$

Espera-se que o valor médio se torne tanto mais preciso quanto maior o número n de medições. Por isso, a incerteza associada a uma medição é estimada pelo valor do desvio padrão da média, que considera o aumento do número de medições:

$$\sigma_A = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (3.19)$$

A fim de minimizar as incertezas, buscou-se, nesse trabalho, realizar a média de, pelo menos, 3 medições distintas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises de difração de raios X

A difratometria de raios X é uma técnica bastante útil na caracterização de materiais e objetiva, principalmente, identificar parâmetros da estrutura cristalina, incluindo as fases presentes nas amostras. A Figura 5.1 mostra os resultados das análises de difração de raios X das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ preparadas, ainda sob a forma de pó, após a calcinação. Os padrões de difração obtidos para todas as amostras possuem picos de difração e intensidades relativas correspondentes à estrutura da anidrita (JCPDS 01-072-0916). Dessa forma, pode-se observar que as amostras de CaSO_4 puro e as dopadas apresentaram apenas uma única fase, o que já era esperado, visto que não é possível observar a presença dos dopantes. A partir destes resultados foi possível confirmar que as amostras são compostas por cristais com simetria ortorrômbica de grupo espacial Amma.

Embora as amostras de CaSO_4 dopado tenham sido calcinadas a 600 °C em concordância com os trabalhos de Chagas (2010) e Nunes (2012), foram feitos difratogramas das amostras de CaSO_4 puro produzidas variando-se a temperatura de calcinação entre 400 °C e 750 °C, a fim de avaliar a influência da temperatura de calcinação na formação da fase do CaSO_4 . Esses difratogramas, mostrados na Figura 5.2, evidenciam que, para qualquer temperatura de calcinação empregada, houve a formação do CaSO_4 com estrutura da anidrita, simetria ortorrômbica e grupo espacial Amma, concordante com a ficha cristalográfica JCPDS 01-072-0916. Sendo assim, apesar de vários trabalhos indicarem a calcinação em 600 °C, fica claro que o CaSO_4 pode ser obtido a menor custo energético.

A Figura 5.3 apresenta os difratogramas das amostras de CaSO_4 puro produzidas com as diferentes marcas do carbonato de cálcio (CaCO_3) precursor (Merck, J. T. Baker e Neon) e da amostra produzida utilizando-se o ácido sulfúrico reciclado do crescimento prévio. Todos os difratogramas apresentaram espectros concordantes com o padrão JCPDS 01-072-0916, evidenciando estrutura anidrita, simetria ortorrômbica e grupo espacial Amma. Destes resultados podemos retirar duas conclusões:

1. A marca do carbonato de cálcio utilizado como precursor não interfere na formação do CaSO_4 ;

2. Reutilizar o ácido sulfúrico evaporado em crescimentos anteriores também não interfere na formação do CaSO_4 .

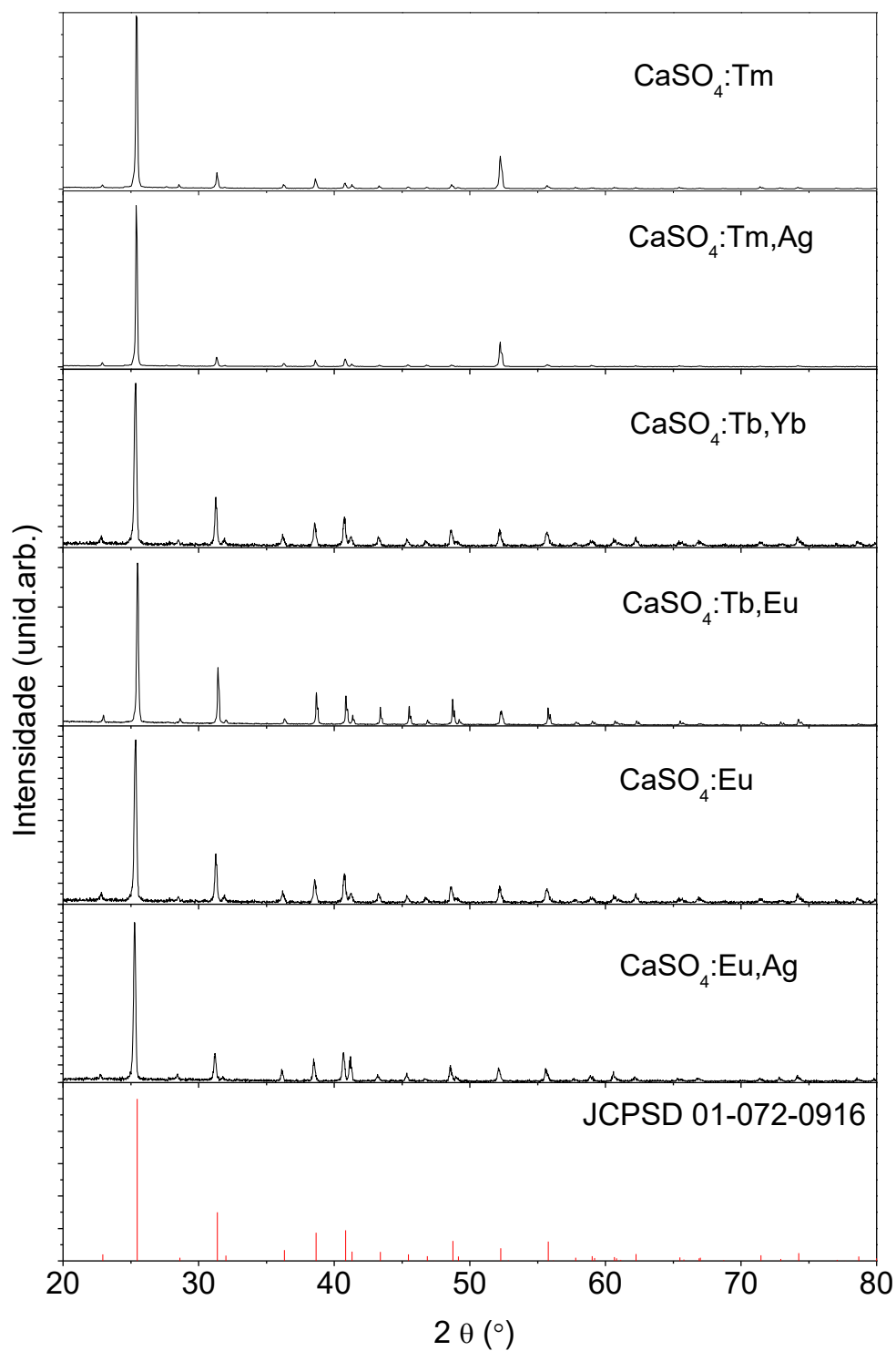


Figura 5.1. Difratogramas de raios X das amostras cristalinas de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tm,Ag}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Yb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$.

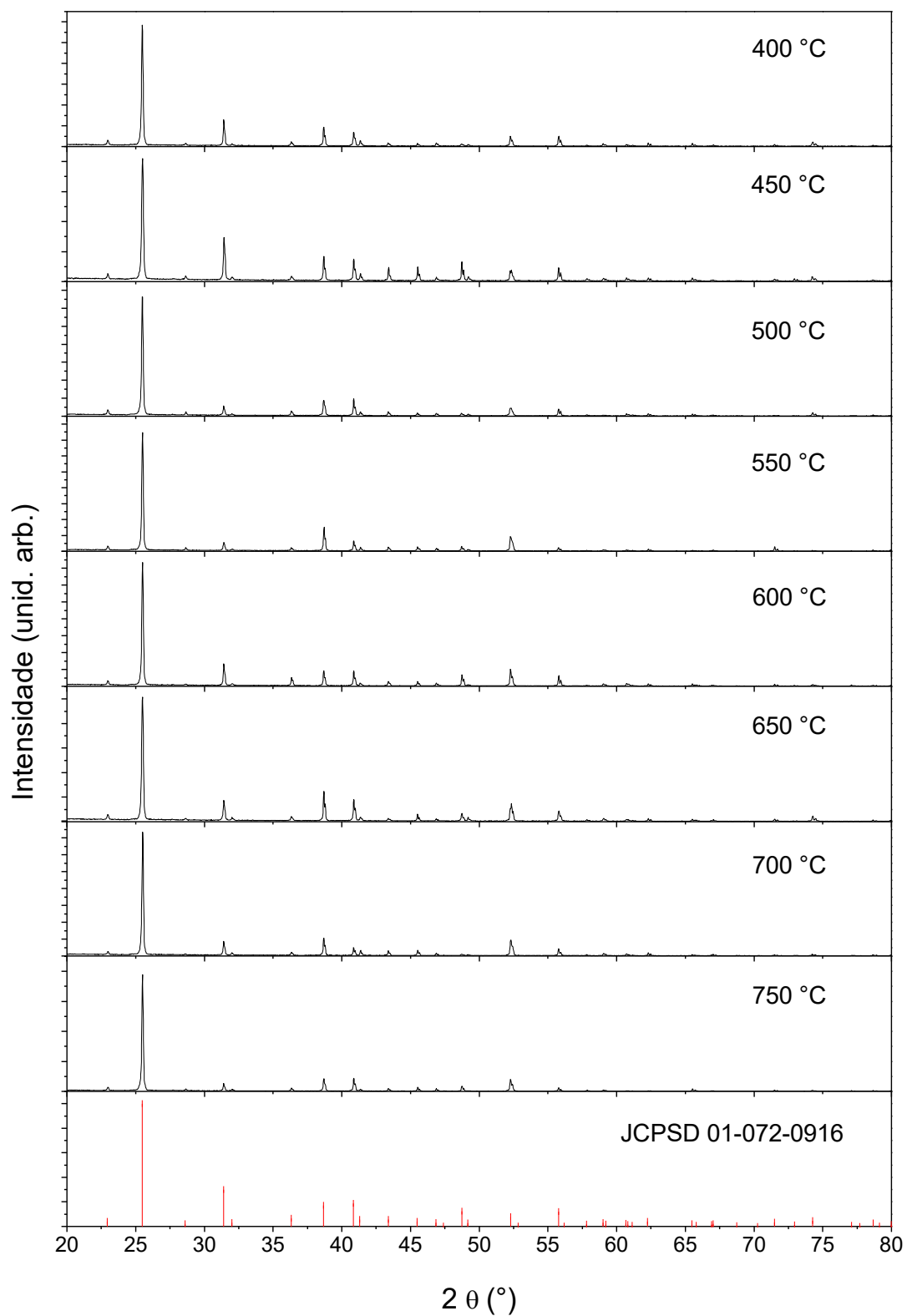


Figura 5.2. Difratomogramas de raios X das amostras cristalinas de CaSO_4 puro produzidas variando-se a temperatura de calcinação entre 400 °C e 750 °C, em intervalos de 50 °C.

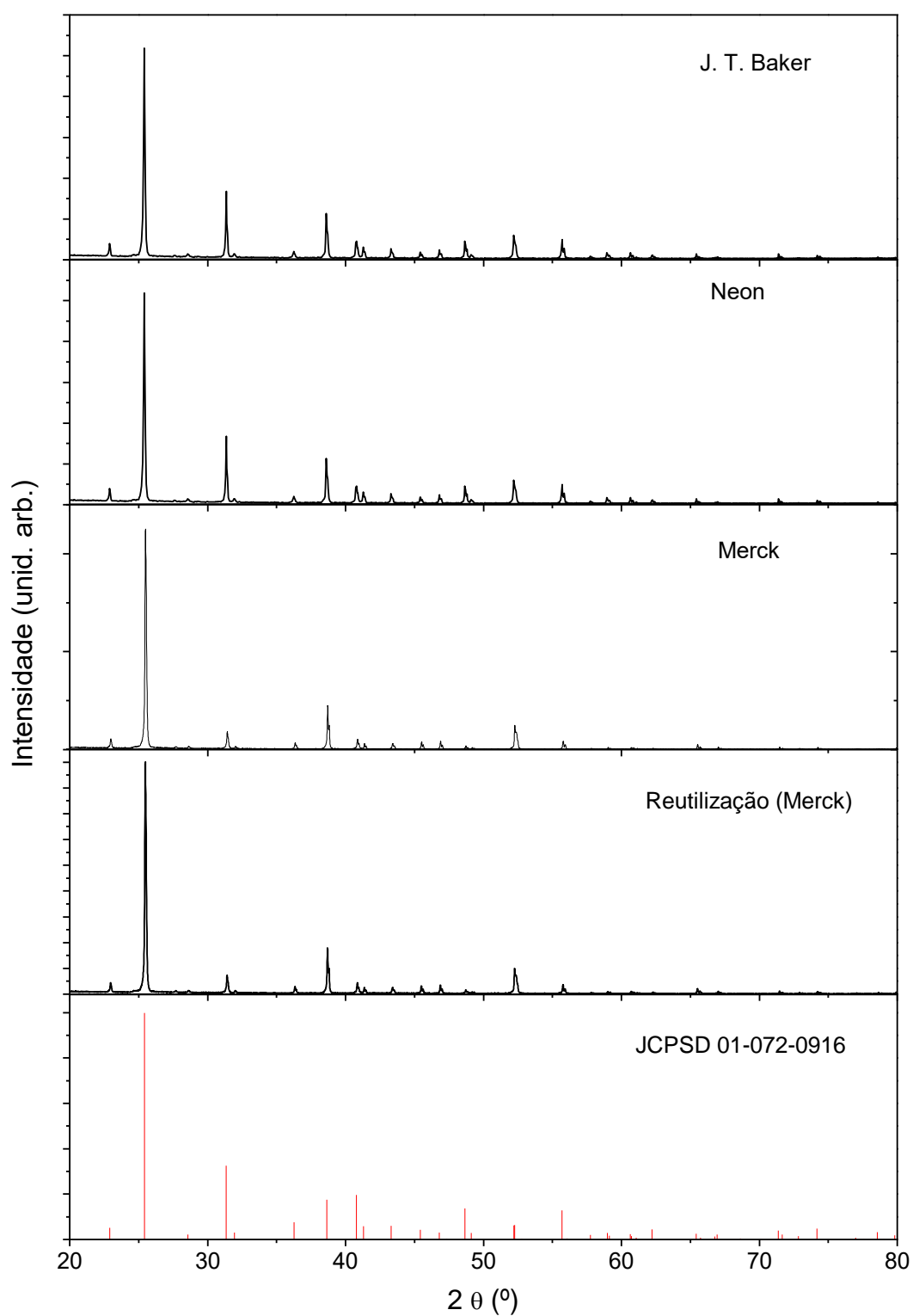


Figura 5.3. Difrátogramas de raios X das amostras cristalinas produzidas com o CaCO_3 precursor das marcas Merck, J. T. Baker e Neon, e da amostra de CaSO_4 puro produzida utilizando-se o ácido sulfúrico reciclado.

As partículas de prata produzidas pelo método poliol também tiveram sua formação e estrutura avaliadas pela técnica de difratometria de raios X. Um difratograma de amostra dessas partículas é apresentado na Figura 5.4. Pode-se observar a formação de partículas de prata metálica, concordantes com o padrão JCPSD 03-065-2871, denotando partículas de simetria cúbica e grupo espacial Fm-3m.

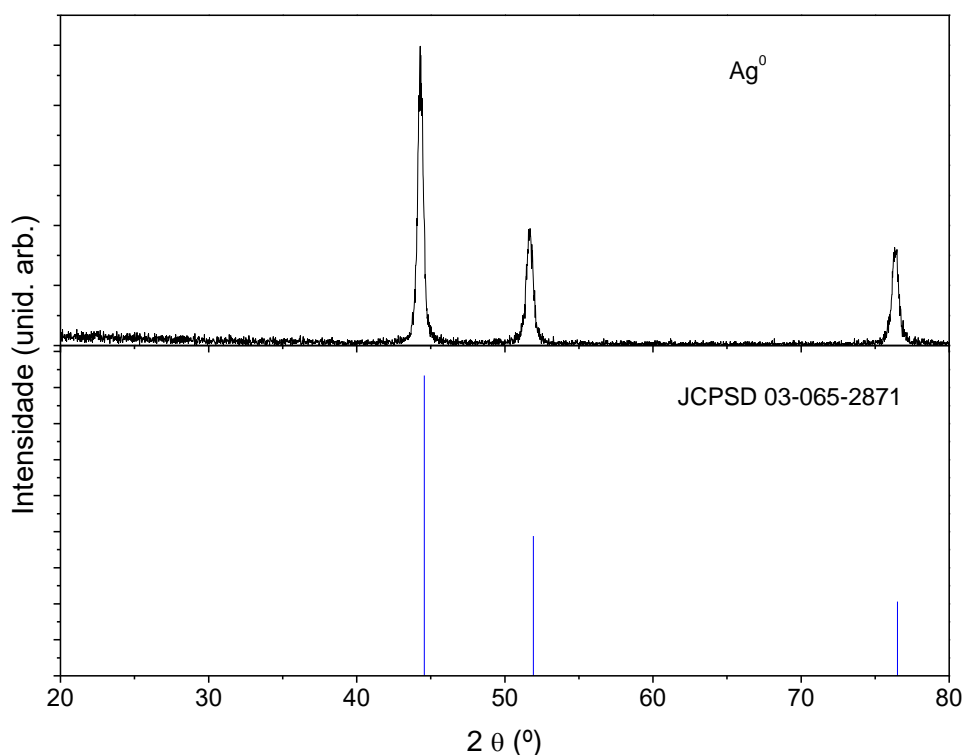


Figura 5.4. Difratogramas de raios X das partículas de prata metálica, obtidas pelo método poliol.

5.2. Microscopia eletrônica de varredura

A fim de verificar a morfologia, o tamanho e o grau de aglomeração das partículas de prata produzidas, foram feitas imagens de MEV das amostras, mostradas na Figura 5.5. A Figura 5.5 (a) possui aproximação de 2500x e mostra que as partículas estão dispersas em vários graus de aglomeração. Pode-se observar partículas pouco aglomeradas nas bordas da imagem e um conjunto de partículas fortemente aglomeradas ao centro. A Figura 5.5 (b) é uma aproximação de 20000x na região de elevado grau de aglomeração. Pode-se perceber que as partículas de prata possuem morfologia esférica. A Figura 5.5 (c) é uma aproximação de 50000x em uma região de baixo grau de aglomeração. A partir desta figura, menos nítida que as demais

devido às limitações de aproximação do equipamento, podemos perceber que as partículas possuem tamanhos variáveis, com algumas delas em escala nanométrica. Faz-se necessária a análise da distribuição do tamanho das partículas a partir de imagens geradas com técnicas que permitem maior aproximação, como a microscopia eletrônica de transmissão. Não foi possível realizar tais medições durante o desenvolvimento deste trabalho.

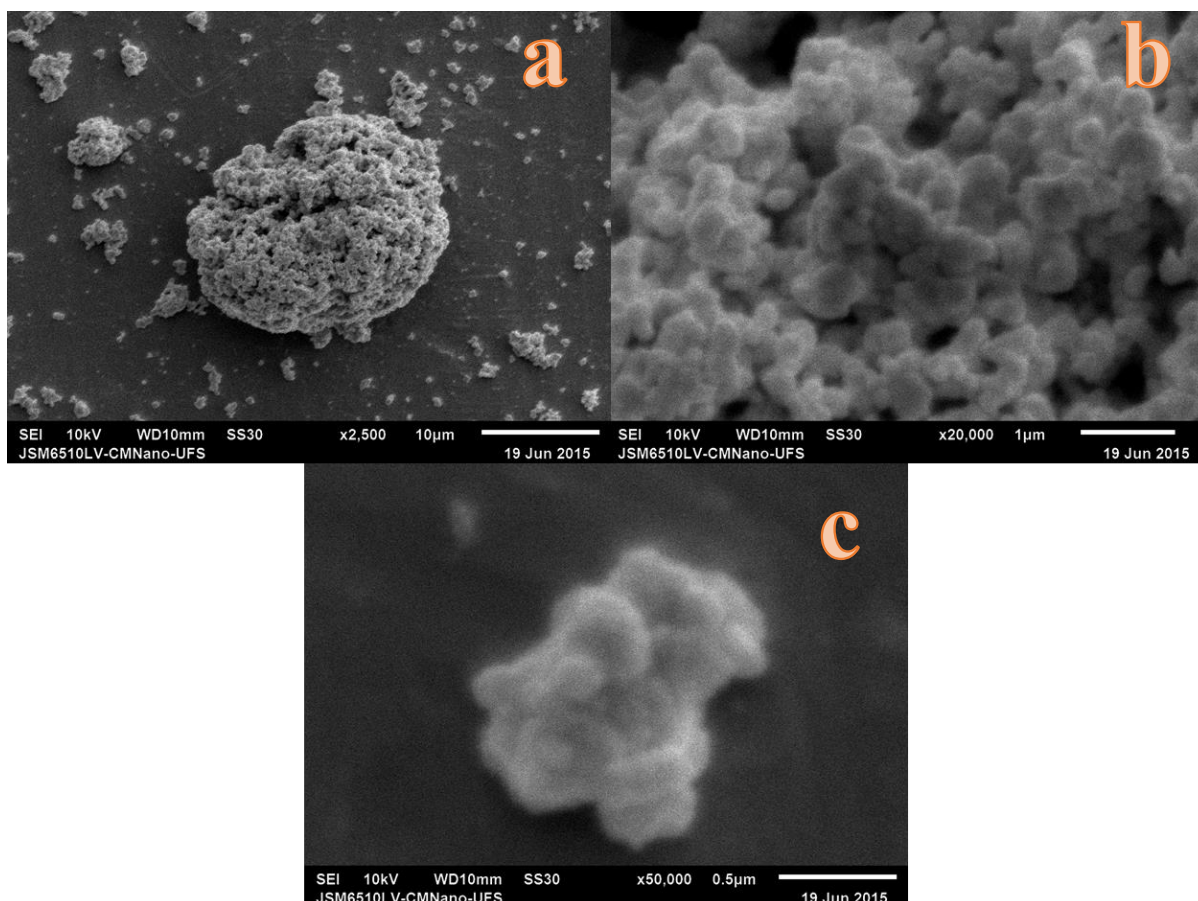


Figura 5.5. Imagens aproximadas [a) 2500x; b) 20000x e c) 50000x] de microscopia eletrônica das partículas de prata produzidas pelo método poliol, denotando um aglomerado de nanopartículas na imagem C.

5.3. Radioluminescência (RL)

Os espectros de radioluminescência foram analisados com o intuito de verificar a presença dos dopantes nas amostras, assim como suas transições luminescentes. As medições foram realizadas nas amostras de CaSO_4 dopadas com térbio e itérbio, com térbio e európio, com túlio e prata e com európio e prata, antes da adição do Teflon.

A Figura 5.6 apresenta os espectros de RL das amostras de CaSO_4 puro e $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Eu}$ preparadas. O CaSO_4 não apresentou luminescência, como já era esperado. Analisando-se os espectros das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Eu}$, pode-se identificar claramente a presença dos íons Eu^{2+} , cuja principal emissão é em torno de 380 nm, e Tb^{3+} , com emissão principal em 544 nm, característica da transição entre os níveis $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, e emissões menos intensas em 412 nm ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 435 nm ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$), 488 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 586 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) e 620 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$). Não foi possível observar a presença do íon Eu^{3+} , cuja principal emissão se dá em 614 nm. No caso do íon Eu^{2+} , o pico em 380 nm é uma transição f-d permitida por dipolo elétrico, o que explica a sua alta intensidade. Vale ressaltar que o aumento da concentração de térbio na matriz das amostras aumentou a intensidade luminescente dos íons Tb^{3+} , mas reduziu a intensidade luminescente dos íons Eu^{2+} . Isso sugere um processo competitivo entre os íons na ocupação dos sítios do Ca^{2+} na matriz do CaSO_4 , pois, como o Ca^{2+} possui raio iônico 1,00 Å, enquanto que o S^{6+} possui raio iônico 0,30 Å. A probabilidade dos íons terras raras Tb^{3+} (0,92 Å), Yb^{3+} (0,87 Å), Eu^{2+} (1,12 Å) e Eu^{3+} (0,95 Å) ocuparem o sítio do Ca^{2+} é muito maior que a probabilidade de ocuparem o sítio do S^{6+} , devido à maior compatibilidade do raio iônico.

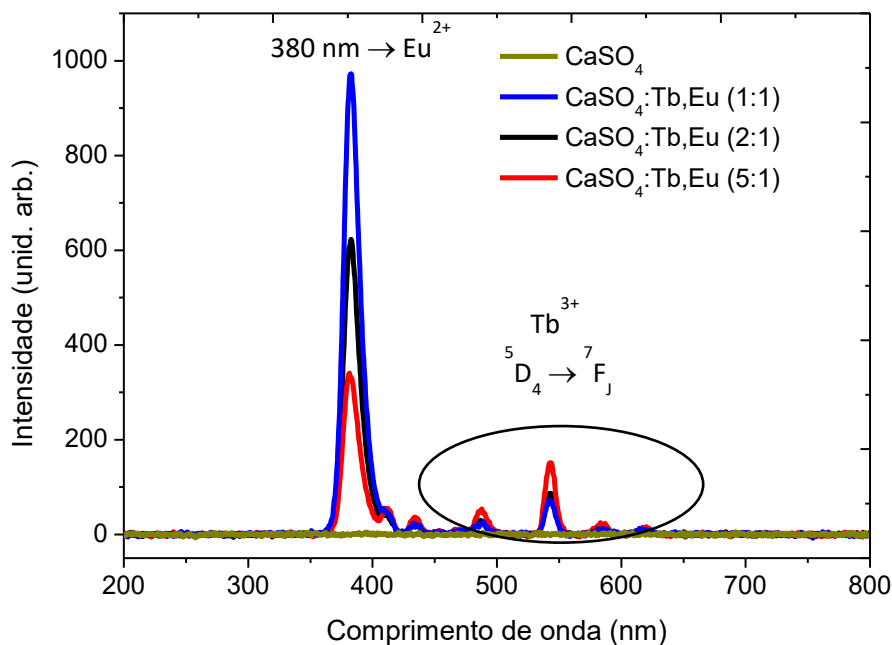


Figura 5.6. Espectro de radioluminescência do CaSO_4 puro e dopado com Tb,Eu (1:1); Tb,Eu (2:1) e Tb,Eu (5:1).

A Figura 5.7 mostra os espectros de RL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$, $\text{CaSO}_4:\text{Yb}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Yb}$. É possível observar a presença de picos característicos do íon Tb^{3+}

correspondentes às transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6,5,4,3$), em 381 nm, 412 nm, 435 nm e 445 nm, e correspondentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6,5,4,3$), em 488 nm, 544 nm, 586 nm e 620 nm, nos espectros das amostras que contém Tb, consoantes com os espectros obtidos por Kudryavtseva *et al.* (2009) para amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$. Tal análise não possibilitou observar a transição em 987 nm ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) correspondente ao íon Yb^{3+} , pois a medida foi realizada somente até 800 nm. A intensidade dos picos luminescentes do Tb^{3+} foi maior para amostras com menor concentração de íons Yb. Embora vários trabalhos (TERRA *et al.*, 2011) relatem o uso do Yb como elemento amplificador do sinal do Tb em várias matrizes, através do efeito de conversão ascendente, nas amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Yb}$ produzidas não parece estar sendo gerado o mesmo efeito, já que foi observada a supressão da luminescência

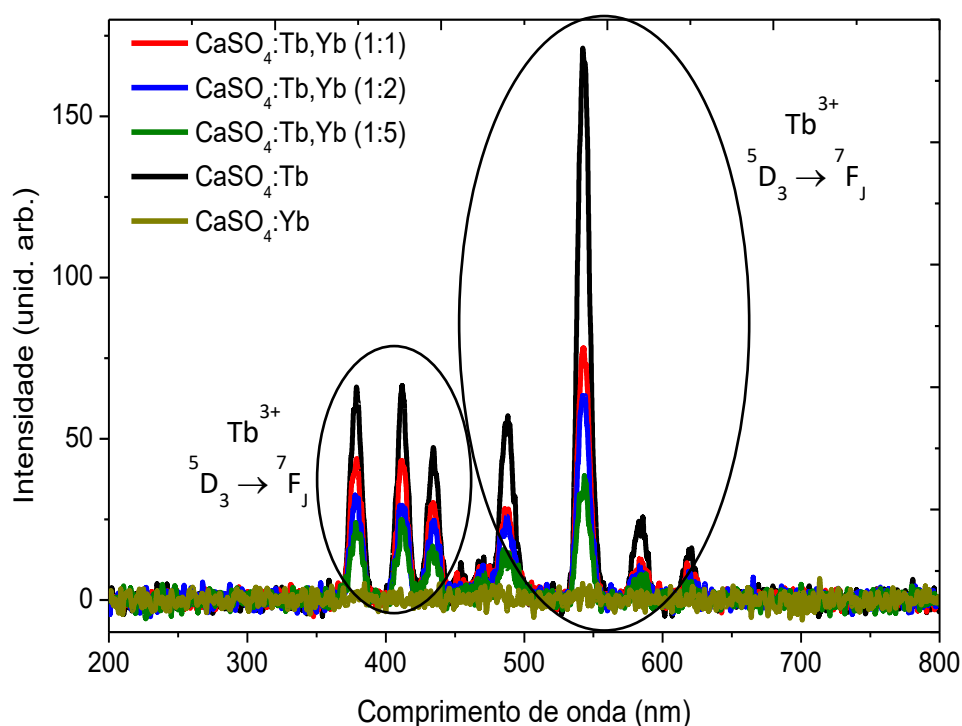


Figura 5.7. Espectro de radioluminescência do CaSO_4 dopado com Tb, Yb, Tb,Yb (1:1); Tb,Yb (1:2) e Tb,Yb (1:5).

A Figura 5.8 apresenta os espectros de RL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Ag}$ preparadas. O $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}$ apresentou luminescência intensa em torno de 380 nm, denotando claramente a presença dos íons Eu^{2+} . Assim como nas amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Eu}$, não foi possível identificar a presença de íons Eu^{3+} . Os espectros das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm},\text{Ag}$ apresentaram apenas dois pequenos picos de baixa intensidade em torno de 455 nm e 472 nm,

correspondentes às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ do íon Tm^{3+} . Devido à baixa intensidade, não foi possível observar as demais transições correspondentes aos íons Tm^{3+} .

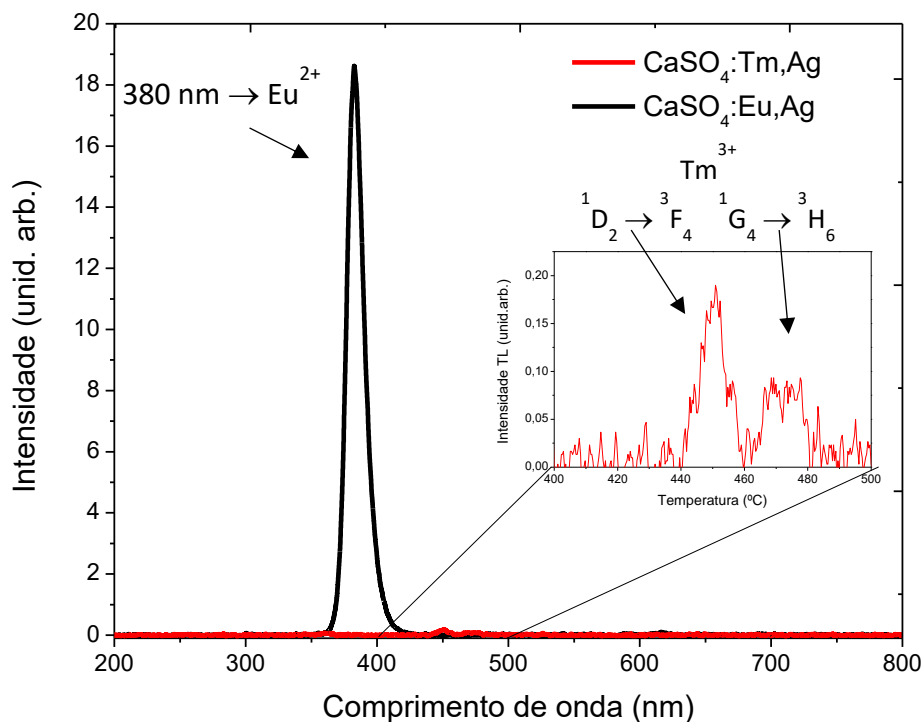


Figura 5.8. Espectro de radioluminescência do $CaSO_4$ dopado com Eu, Ag e Tm, Ag.

5.4. Termoluminescência

Nesta seção serão abordados os resultados relacionados com as propriedades termoluminescentes das amostras produzidas, como suas curvas de emissão TL, dependência energética, linearidade, reprodutibilidade, sensibilidade, limite inferior de detecção, ordem de cinética, desvanecimento de sinal TL. As características dosimétricas do $CaSO_4:Eu$ e $CaSO_4:Eu,Ag$ já são conhecidas (JUNOT *et al.*, 2011; 2014a; 2014b), de forma que para estes materiais só será apresentado o espectro de emissão TL, até então não avaliado.

5.4.1. Curvas de emissão TL

A curva de emissão TL é o principal parâmetro de caracterização de um dosímetro termoluminescente, pois apresenta o sinal TL em função da temperatura de aquecimento. A Figura 5.9 mostra as curvas de emissão características dos compósitos de $CaSO_4$ puro produzidas com as diferentes marcas do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) precursor (Merck, J. T.

Baker e Neon) e da amostra produzida utilizando-se o ácido sulfúrico reciclado do crescimento prévio, após serem irradiados com dose de 1 Gy com a fonte beta de $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$ pertencente à leitora Riso. Na curva de emissão TL de todas as amostras é possível observar a presença de um pico majoritário em torno de 190 °C. A amostra produzida com o CaCO_3 da marca Neon apresentou um segundo pico sobreposto em torno de 220 °C e a produzida a partir do H_2SO_4 reciclado apresentou um pico sobreposto em torno de 150 °C. De maneira geral, pode-se afirmar que nem a alteração da marca do CaCO_3 precursor nem a reutilização do ácido sulfúrico alteram significativamente a curva de emissão TL do CaSO_4 . Esse é um resultado importante, visto que viabiliza a utilização do ácido sulfúrico recondensado em sínteses posteriores. Do ponto de vista ambiental, a coleta do ácido e sua possível reutilização minimiza consideravelmente os danos que esse material poderia vir a causar ao ser evaporado na atmosfera ou descartado na rede de esgoto.

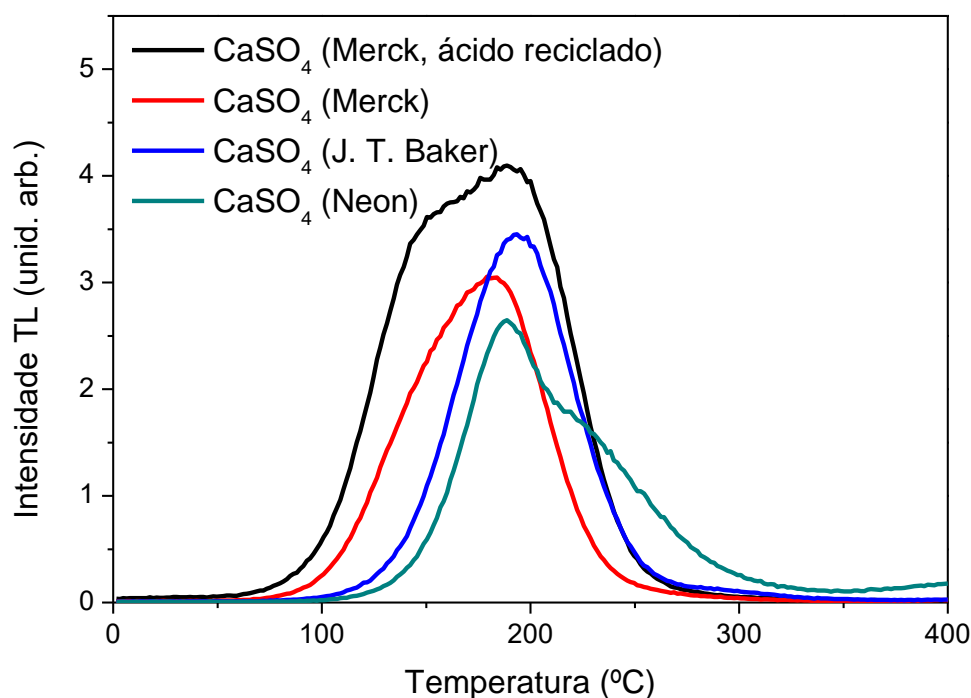


Figura 5.9. Curva de emissão TL típica dos compósitos de CaSO_4 puro produzidos com as diferentes marcas de CaCO_3 e irradiados com $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ (dose de 1 Gy).

A Figura 5.10 mostra as curvas de emissão características dos compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ (1:1), $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ (2:1) e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ (5:1) com adição de Teflon, após serem irradiados com dose de 1 Gy com a fonte beta de $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$ pertencente à leitora Riso. Na curva

de emissão TL de todas as amostras é possível observar a presença de três picos às temperaturas de 170 °C, 270 °C e 340 °C e um ligeiro ombro, correspondente a um pico de baixa intensidade, relacionado a armadilhas rasas, em torno de 90 °C. O aparecimento de três picos majoritários indica a existência de três centros de recombinação populados e distintos. Com o aumento da concentração de térbio, a intensidade do pico a 170 °C, relacionado aos íons Eu^{2+} , é reduzida. Isso já era esperado, pois, como observado nos espectros de RL a luminescência dos íons Eu^{2+} é reduzida com o aumento da concentração dos íons Tb^{3+} . O pico a 170 °C está relacionado com defeitos gerados pelo európio e é característico de centros de recombinação do íon Eu^{2+} (JUNOT *et al.*, 2014a). Acredita-se que os picos em 270 °C e 340 °C estejam relacionados a defeitos provocados pela inserção de térbio na matriz, sendo suas intensidades luminescentes referentes a centros de recombinação do íon Tb^{3+} . Pode-se observar também pequenos deslocamentos nas posições dos picos TL. Esses deslocamentos são ocasionados pela distribuição não perfeitamente uniforme do calor entre a plaqueta de aquecimento e a pastilha da amostra, o que pode ocasionar pequenos atrasos no processo de recombinação entre os elétrons e buracos e, assim, deslocar ligeiramente a posição do pico TL. Faz-se necessária a análise do espectro de emissão TL (realizada na seção 5.4.6) a fim de se verificar o comprimento de onda característico das emissões luminescentes correspondentes a cada temperatura.

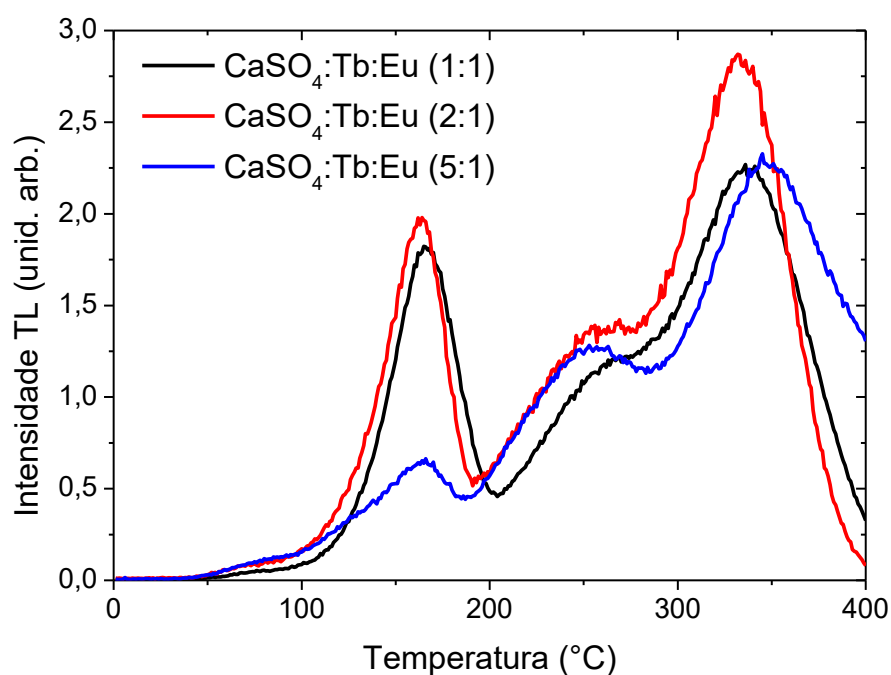


Figura 5.10. Curva de emissão TL típica dos compósitos de CaSO_4 dopado com Tb, Eu (1:1); Tb, Eu (2:1) e Tb, Eu (5:1) irradiados com $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ (dose de 1 Gy).

Do ponto de vista dosimétrico, tanto o pico em 170 °C quanto o pico em 270 °C podem ser utilizados. O pico em 170 °C é preferível, pois além de não sofrer sobreposição de outros picos, está a uma temperatura mais baixa, o que minimiza tempo e gasto energético no processo de leitura. Entretanto, ainda é necessário analisar a estabilidade desse pico.

A Figura 5.11 mostra as curvas de emissão características dos compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ (1:1), $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ (1:2) e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ (1:5), com adição de Teflon, após serem irradiados com dose de 1 Gy com a fonte beta de $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$ pertencente à leitora Riso. Pode-se observar, em todas as amostras, a presença de quatro picos às temperaturas de 130 °C, 200 °C, 280 °C e 380 °C. O pico centrado em 130 °C é referente a armadilhas muito rasas e não é de interesse para a dosimetria, pois seu sinal certamente decai muito rapidamente com o tempo. Os picos centrados em 200 °C, 280 °C e 380 °C poderiam ser utilizados como picos dosimétricos, entretanto, o pico centrado em 280 °C mostrou-se mais intenso e de fácil isolamento, de forma que é o ideal para essa aplicação.

Ainda não é possível afirmar quais centros de recombinação estão relacionados com os picos apresentados, pois para isso é necessária a análise do espectro de emissão TL das amostras, que será discutida na seção 5.4.6, mas a redução da intensidade de todos os picos com o aumento da concentração de itérbio, como pode ser visto na Figura 5.11, dá indícios de que os picos são referentes a centros de recombinação do íon Tb^{3+} .

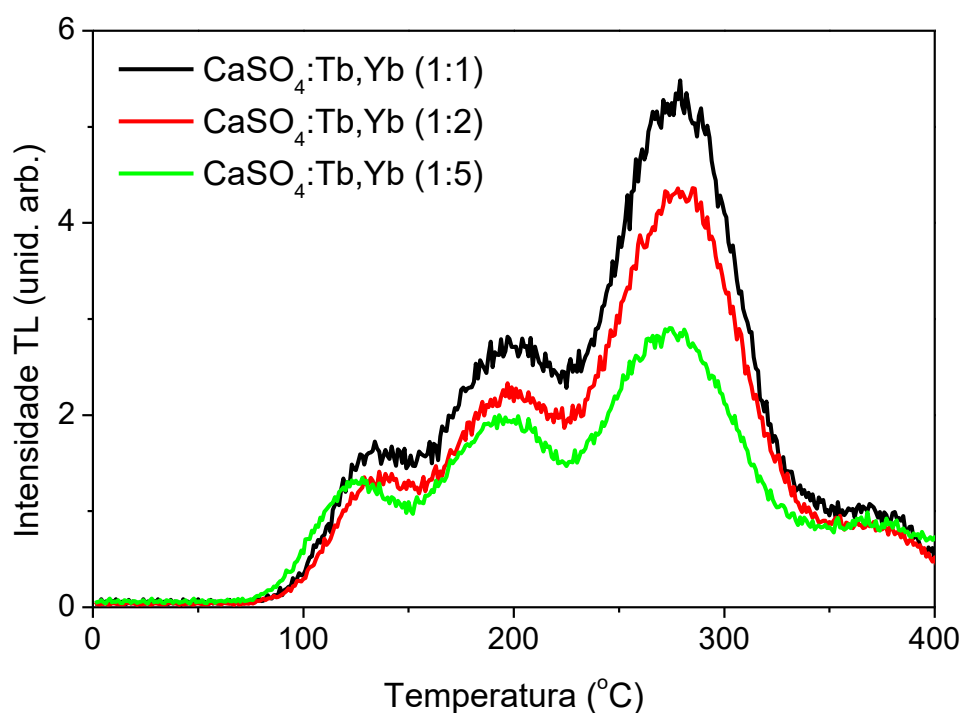


Figura 5.11. Curva de emissão TL típica dos compósitos de CaSO_4 dopado com Tb,Yb (1:1); Tb,Yb (1:2) e Tb,Yb (1:5) irradiados com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (dose de 1 Gy).

A complexidade das curvas TL, principalmente as compostas por vários picos, tem sido reportada por vários pesquisadores (NUNES e CAMPOS, 2008; DOULL *et al.*, 2014; YUKIHARA *et al.*, 2014)), que interpretam que os picos TL são geralmente uma sobreposição de vários picos próximos num largo intervalo de temperatura. Dessa forma, seria importante verificar a sobreposição de picos. Tal procedimento indicaria a viabilidade dos compósitos como indicadores de temperatura, como proposto por Doull *et al.* (2014) para o $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Tb}$.

A Figura 5.12 mostra as curvas de emissão características dos compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$, com adição de Teflon, após serem irradiados com dose de 1 Gy com a fonte beta de $\text{Sr}^{90}+\text{Y}^{90}$ pertencente à leitora Riso. A presença de dois picos principais pode ser observada na curva de emissão TL de cada material. O $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ apresenta picos a temperaturas de 140 °C e 225 °C. O $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ apresenta picos a temperaturas de 140 °C, 280 °C e 380 °C. Como já observado por Madhusoodanan *et al.* (1999), a presença de Ag desloca o pico de 225 °C para 380 °C, mas não altera a sua intensidade significativamente. O ponto chave aqui é que a presença de partículas de prata em nanoescala aumenta a intensidade de emissão TL. Junot *et al.* (2011, 2014b) observou que amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ em pó mostram uma emissão consideravelmente mais intensa (aproximadamente 3 vezes maior) do

que as amostras contendo apenas európio, o que sugere que as nanopartículas de prata podem estar alterando a rede cristalina do material, criando novos defeitos e armadilhas para os elétrons.

Do ponto de vista dosimétrico, ambos os materiais apresentam vantagens e desvantagens. Um bom pico dosimétrico deve ser um pico único em torno de 200 - 300 °C (McKEEVER *et al.*, 1995; LAKSHMANAN *et al.*, 2006) porque não sofre interferência de outros picos e está a uma temperatura baixa o suficiente para minimizar o tempo e a energia gastos no processo de leitura e suficientemente alta para minimizar os problemas de desvanecimento. O $\text{CaSO}_4:\text{Tm,Ag}$ tem uma clara vantagem de sensibilidade, mas seu pico principal em 380 °C está em uma temperatura muito elevada. O $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ tem um bom pico em 225 °C, mas este pico é composto por uma sobreposição de vários picos, de forma que o pico em 140 °C torna-se mais viável para ser utilizado como pico dosimétrico.

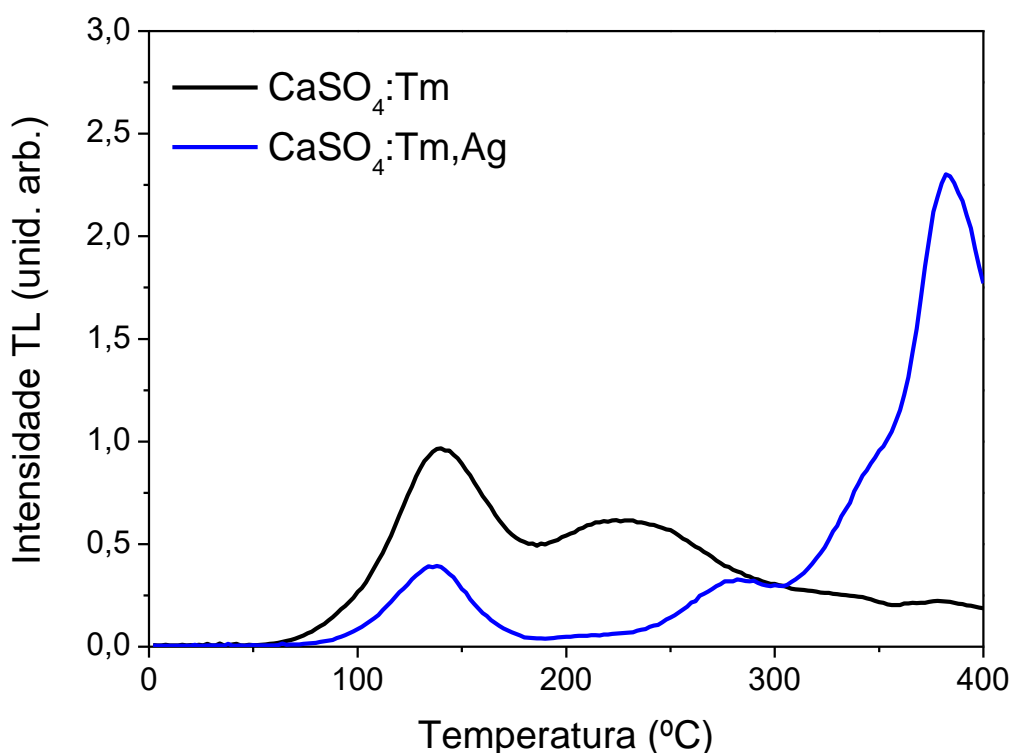


Figura 5.12. Curva de emissão TL típica dos compostos de CaSO_4 dopado com Tm e Tm,Ag, irradiados com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ (dose de 1 Gy).

5.4.2. Homogeneidade e reprodutibilidade

Uma das principais vantagens dos dosímetros termoluminescentes é sua capacidade de reutilização após um tratamento térmico adequado. Dessa forma, avaliar a reprodutibilidade dos dosímetros é essencial, assim como verificar a homogeneidade do lote produzido. Foram produzidos 20 dosímetros de cada material, todos com controle de massa de 40 mg. Entretanto, devido à sensibilidade intrínseca de cada dosímetro, foram observadas pequenas variações de resposta entre eles em testes iniciais realizados com a fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). Sendo assim, foi feita uma seleção de forma a serem utilizados apenas os 10 dosímetros com variações do sinal TL abaixo de 5% em relação aos demais do mesmo lote, e todos os demais foram descartados. Para realizar as análises de reprodutibilidade, os 10 dosímetros selecionados foram irradiados com 1 Gy de radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), lidos na leitora TL, tratados termicamente, e irradiados novamente, criando um ciclo que foi realizado 5 vezes. A Figura 5.13 mostra a variação das respostas TL dos dosímetros de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ ao longo dos 5 ciclos, enquanto que a Figura 5.14 apresenta a variação para os dosímetros de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$.

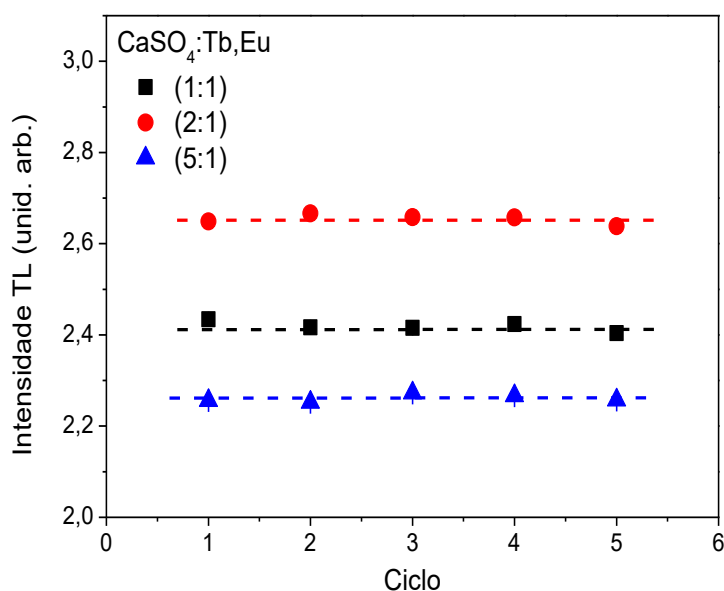


Figura 5.13. Resposta TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}+\text{Teflon}$ após cada ciclo de irradiação – leitura – tratamento térmico.

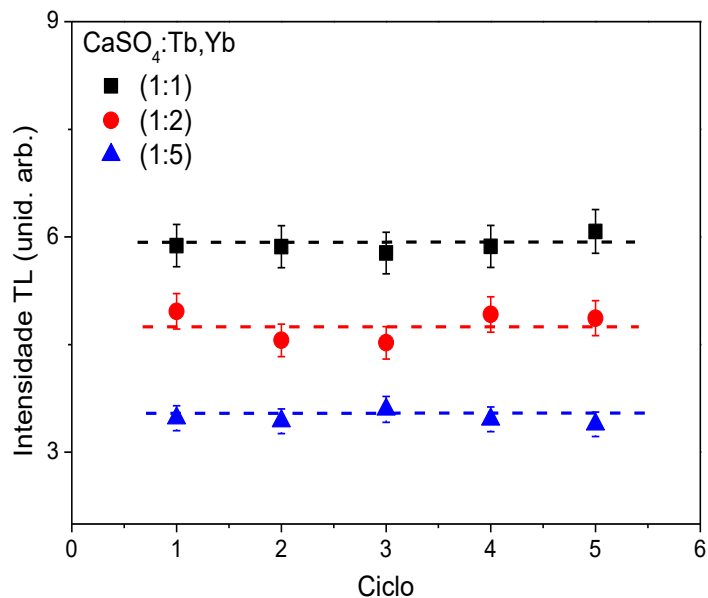


Figura 5.14. Resposta TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ +Teflon após cada ciclo de irradiação – leitura – tratamento térmico.

A variação das respostas TL dos dosímetros de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ é mostrada na Figura 5.15. Como pode ser observado, as respostas termoluminescentes dos dosímetros (média das 10 leituras) foram similares em todas as leituras realizadas, tendo variações em torno de 5%. Desvios dessa ordem são aceitáveis (NUNES e CAMPOS, 2008), de forma que se pode afirmar que os dosímetros desenvolvidos e selecionados são reprodutíveis.

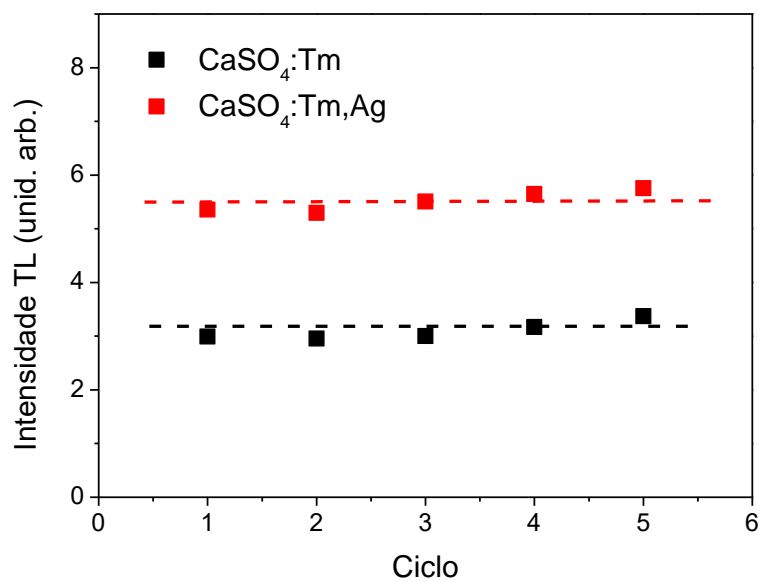


Figura 5.15. Resposta TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ +Teflon e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ +Teflon após cada ciclo de irradiação – leitura – tratamento térmico.

5.4.3. Linearidade

As análises de linearidade da resposta TL dos dosímetros termoluminescentes são feitas através das curvas de calibração. As curvas de calibração são definidas como uma relação entre as doses depositadas e a área sob a curva de emissão TL, ou entre as doses depositadas e a intensidade TL máxima de cada pico, caso este seja bem definido. Para cada dose absorvida deve haver um valor de área ou de intensidade máxima do pico correspondente. Estes dois parâmetros podem ser designados como resposta TL do dosímetro. Neste trabalho, em virtude da curva de emissão TL das amostras apresentar vários picos, optou-se por calcular as curvas de calibração através da relação entre a dose absorvida e a integral da curva TL correspondente ao pico dosimétrico de cada composto. O estudo da linearidade foi realizado analisando-se os gráficos das curvas de calibração com eixos em log e décadas de mesmas dimensões. Dessa forma, podemos observar graficamente se a curva tem comportamento linear (inclinação = 45°), supralinear (>45°) ou sublinear (<45°). A Figura 5.16 e a Figura 5.17 apresentam as curvas dose-resposta das amostras de CaSO₄:Tb,Eu e CaSO₄:Tb,Yb, respectivamente, para doses de 1 Gy a 10 Gy, depositadas com radiação beta (⁹⁰Sr+⁹⁰Y). É possível observar que as respostas TL de todas as amostras apresentaram-se lineares na faixa de dose empregada. Não é possível observar as incertezas associadas às medições em virtude do seu baixo valor.

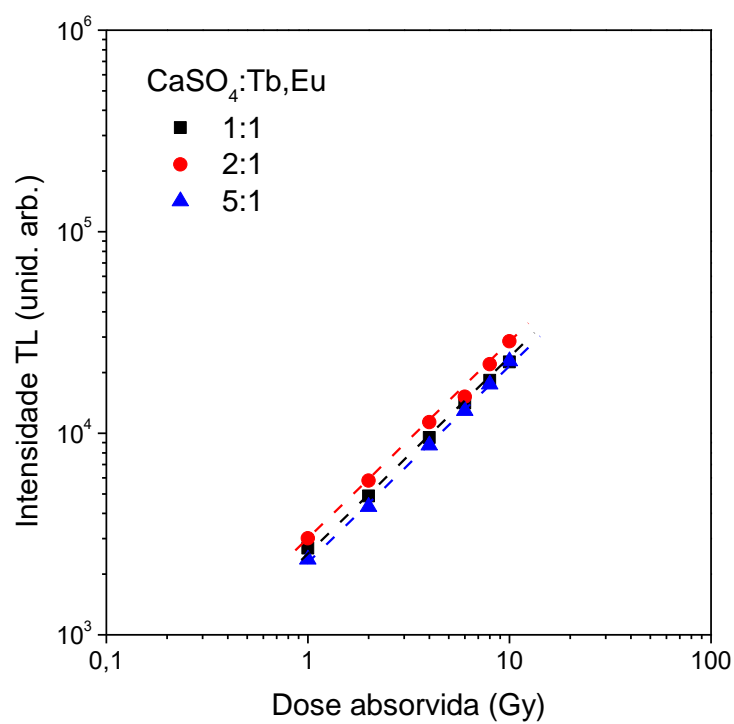


Figura 5.16. Curvas dose-resposta das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}(1:1)+\text{Teflon}$, $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}(2:1)+\text{Teflon}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}(5:1)+\text{Teflon}$ num intervalo de 1 Gy a 10 Gy, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

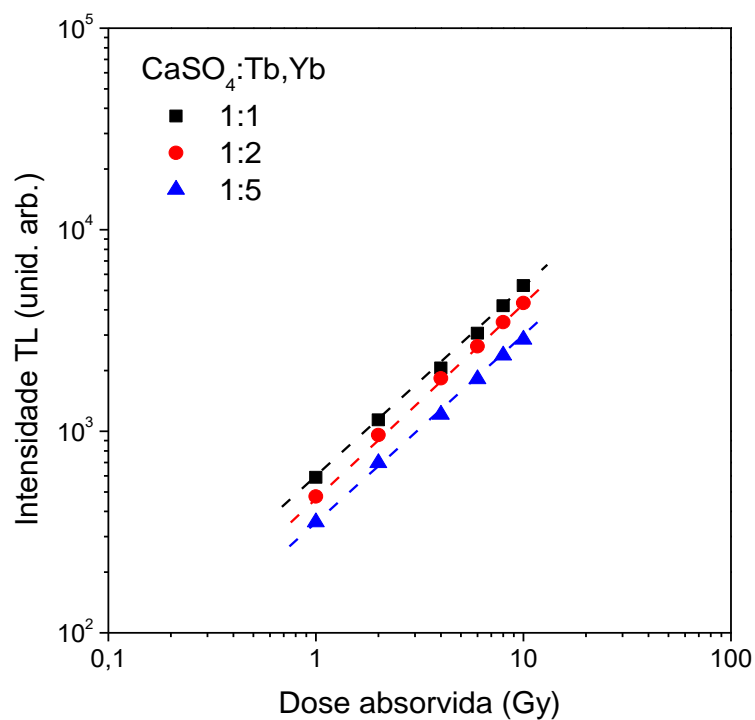


Figura 5.17. Curvas dose-resposta das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Yb}$ (1:1)+Teflon, $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Yb}$ (1:2)+Teflon e $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Yb}$ (1:5)+Teflon num intervalo de 1 Gy a 10 Gy, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

A Figura 5.18 apresenta a curva dose-resposta das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm,Ag}$ para doses de 0,1 Gy a 10 Gy, depositadas com radiação beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$), e pode ser observado que o sinal TL das amostras apresentou-se linear nessa faixa de dose.

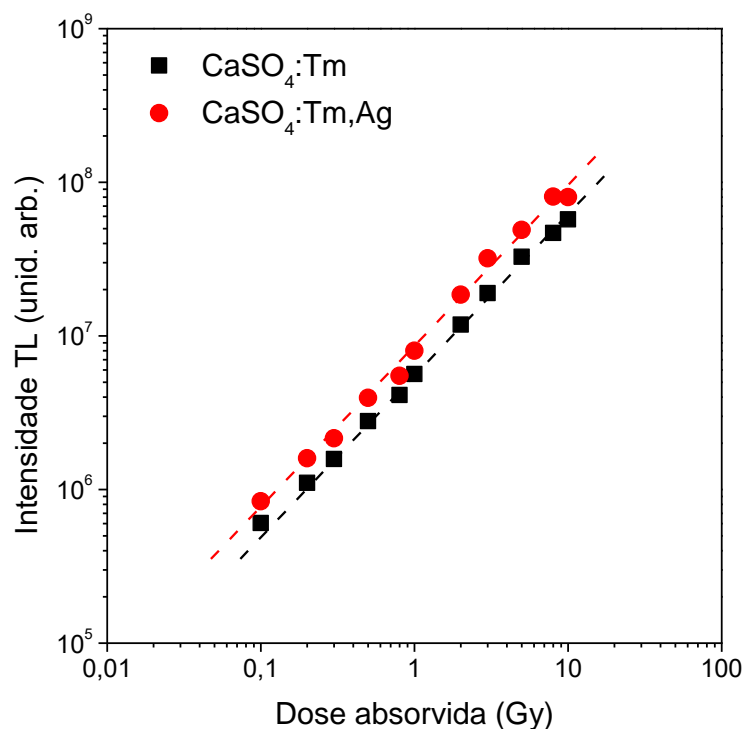


Figura 5.18. Curvas dose-resposta das amostras de CaSO₄:Tm+Teflon e CaSO₄:Tm,Ag+Teflon num intervalo de 0,1 Gy a 10 Gy, irradiadas com ⁹⁰Sr+⁹⁰Y.

A fim de observar o comportamento das amostras quando expostas a doses altas, foram feitas irradiações com doses de 1 a 100 Gy de radiação gama de ⁶⁰Co. A Figura 5.16 apresenta as curvas de calibração das amostras de CaSO₄:Tb,Eu, para doses de 1 Gy a 100 Gy, depositadas com radiação gama (⁶⁰Co). Vale ressaltar que, diferentemente das medidas anteriores, cujas amostras foram irradiadas e avaliadas no mesmo local (leitura RISO) e instante, essas curvas possuem maior incerteza associada (da ordem de 10%), pois as amostras foram irradiadas no irradiador *GammaCell* pertencente ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) - IPEN, armazenadas e posteriormente avaliadas na leitura Harshaw 3500 pertencente ao GMR/IPEN. As amostras de CaSO₄:Tb,Eu apresentaram respostas TL lineares na faixa de dose de 1 Gy a 30 Gy, assim como o CaSO₄:Dy, que tem sua faixa de linearidade reportada entre 1 mGy e 30 Gy (CAMPOS, 1998). De 30 Gy a 100 Gy os dosímetros apresentam supralinearidade. Não foi possível realizar análises de linearidade do sinal TL para doses acima de 10 Gy com as amostras de CaSO₄:Tb,Yb, CaSO₄:Tm e CaSO₄:Tm,Ag em virtude de problemas técnicos com a *GammaCell* utilizada para a irradiação das amostras.

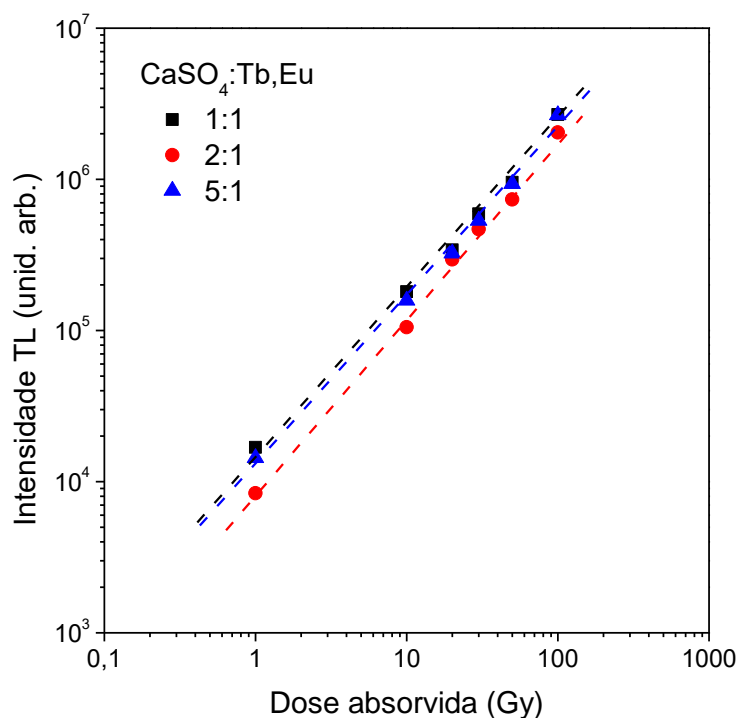


Figura 5.19. Curvas dose-resposta das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ (1:1)+Teflon, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ (2:1)+Teflon e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ (5:1)+Teflon num intervalo de 1 Gy a 100 Gy, irradiadas com ^{60}Co .

5.4.4. Sensibilidade

A sensibilidade de um TLD é um parâmetro difícil de ser avaliado e comparado, pois é definida pela razão entre a intensidade TL (avaliada em unidades arbitrárias) e a dose absorvida. Dessa forma, a sensibilidade de um dosímetro não é um valor absoluto e depende crucialmente do aparato de captação do sinal TL emitido. A fim de avaliar de forma comparativa a sensibilidade das amostras produzidas, elas foram irradiadas com a fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ pertencente à leitora Risø, recebendo doses de 1 a 10 Gy. Todas as leituras foram realizadas na mesma hora, minimizando variações de sensibilidade da fotomultiplicadora. A Figura 5.20 mostra a sensibilidade das amostras produzidas. Como já era esperado, as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ são três ordens de grandeza mais sensíveis que as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ e quatro ordens de grandeza mais sensíveis que as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$. Dentre as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$, a maior sensibilidade foi encontrada utilizando-se a proporção de 2:1, enquanto que para as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ a proporção que resultou em compostos mais sensíveis foi a de 1:1.

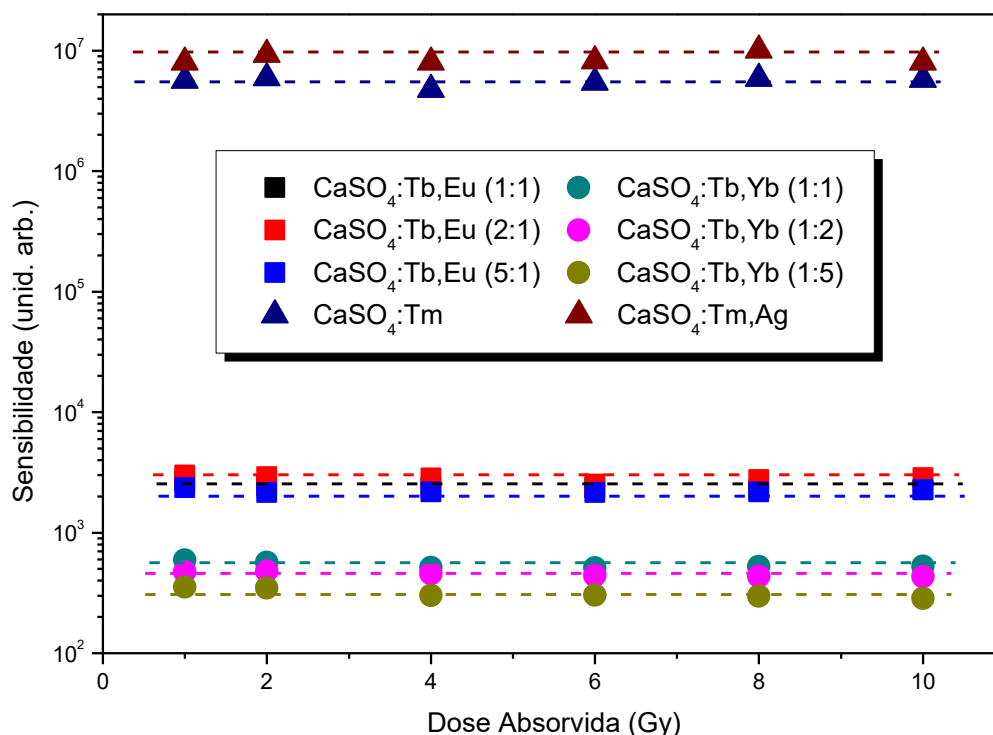


Figura 5.20. Sensibilidade (intensidade TL/dose absorvida) dos compósitos produzidos, após serem irradiados com fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

5.4.5. Desvanecimento do sinal TL

O desvanecimento do sinal TL (ou *fading*) é outra característica muito importante de um dosímetro termoluminescente. Como os TLDs são dosímetros passivos, é necessário que seu desvanecimento seja mínimo. Para observar o desvanecimento do sinal TL do pico dosimétrico dos compósitos, foram realizadas leituras do sinal TL das amostras logo após a irradiação com fonte de ^{60}Co (dose de 5 Gy), uma semana após a irradiação, 2 semanas após a irradiação e 1 mês após a irradiação. Os valores obtidos nas medições foram normalizados em relação à medição obtida imediatamente após a irradiação. A Figura 5.21 mostra o decaimento do sinal TL das amostras de CaSO₄:Tb,Yb produzidas. Até o momento, não foi possível realizar tais análises nas amostras de CaSO₄:Tb, Eu. Pode-se observar que os compósitos de CaSO₄:Tb,Yb (1:2) e CaSO₄:Tb,Yb (1:5) apresentam perda de sinal TL superior a 25% em 1 mês. Por outro lado, os compósitos de CaSO₄:Tb,Yb (1:1) apresentaram-se mais satisfatórios, pois a perda do sinal TL do seu pico dosimétrico é em torno de 15% em 15 dias e 22% em 1 mês. Esses resultados confirmam que, de fato, o aumento da concentração de Yb no composto não

provocou benefício algum para a resposta TL do material, sendo 0,1 mol% sua concentração ideal, de forma que as análises subsequentes serão feitas apenas para esse material.

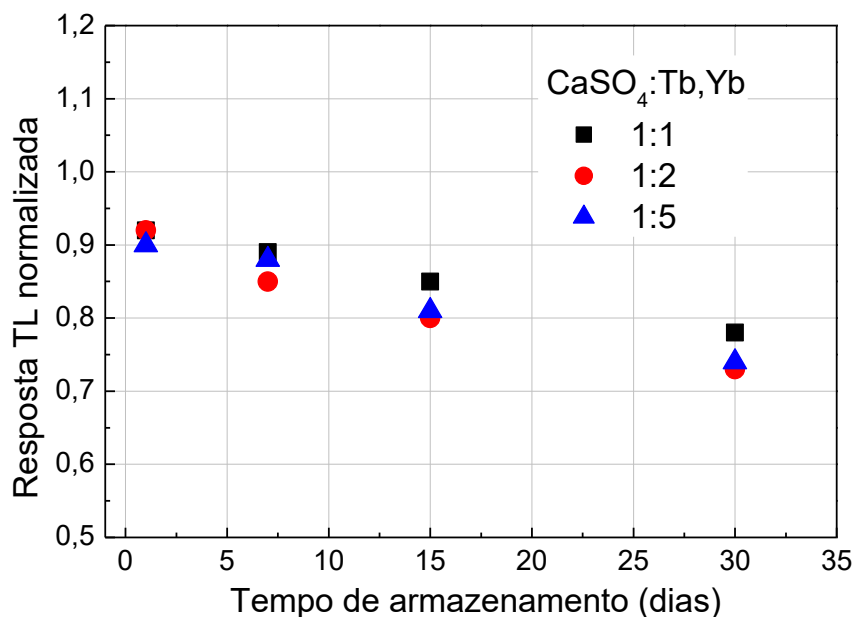


Figura 5.21. Desvanecimento do sinal TL dos compósitos $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Yb}+\text{Teflon}$ produzidos, após serem irradiados com radiação gama (^{60}Co).

A Figura 5.22 mostra o *fading* do sinal TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}$. A análise do desvanecimento foi realizada no pico centrado a 170 °C, considerado o pico dosimétrico. Após um mês, o sinal TL das amostras desvanece-se em 26% para a razão de Tb e Eu de 1:1, 36% para a razão 2:1 e 22% para a razão 5:1. Embora as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}$ (5:1) tenham apresentado *fading* de sinal TL mais satisfatório, sua baixa sensibilidade em relação às amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}$ (1:1) fez com que a proporção de 1:1 fosse a escolhida para as demais análises, embora não seja a mais sensível.

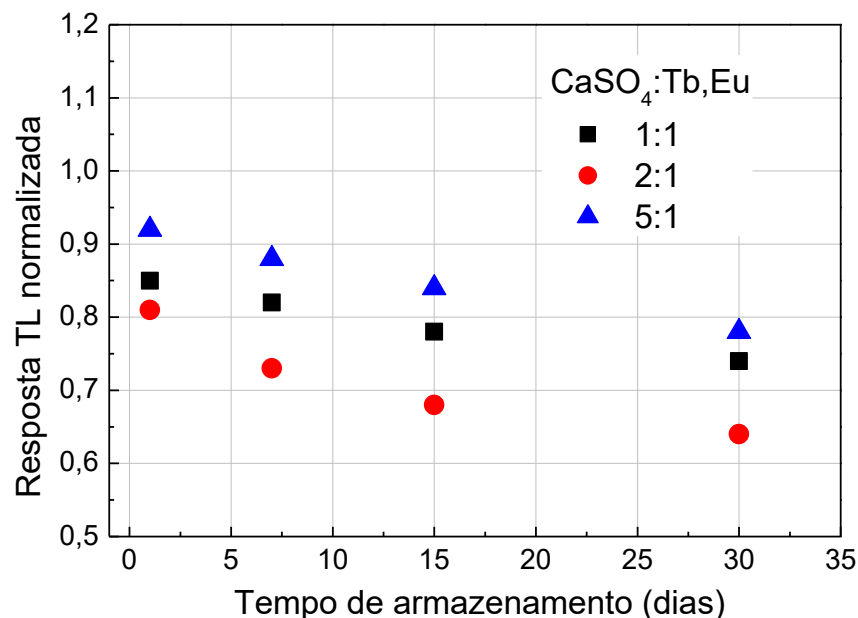


Figura 5.22. Desvanecimento do sinal TL dos compostos $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu} + \text{Teflon}$ produzidos, após irradiados com radiação gama (^{60}Co).

A Figura 5.23 apresenta a resposta TL normalizada das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ após o armazenamento, mostrando um *fading* da intensidade TL dos picos dosimétricos dos compostos. Pode-se observar que o desvanecimento do sinal TL dos dois compostos é semelhante. O sinal TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ decresce em 9% após um dia, 15% após 7 dias, 26% após 15 dias e 32% após um mês. As amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ apresentaram um resultado mais satisfatório, porque o sinal de TL delas foi reduzido em aproximadamente 14% durante 15 dias e 20% após um mês.

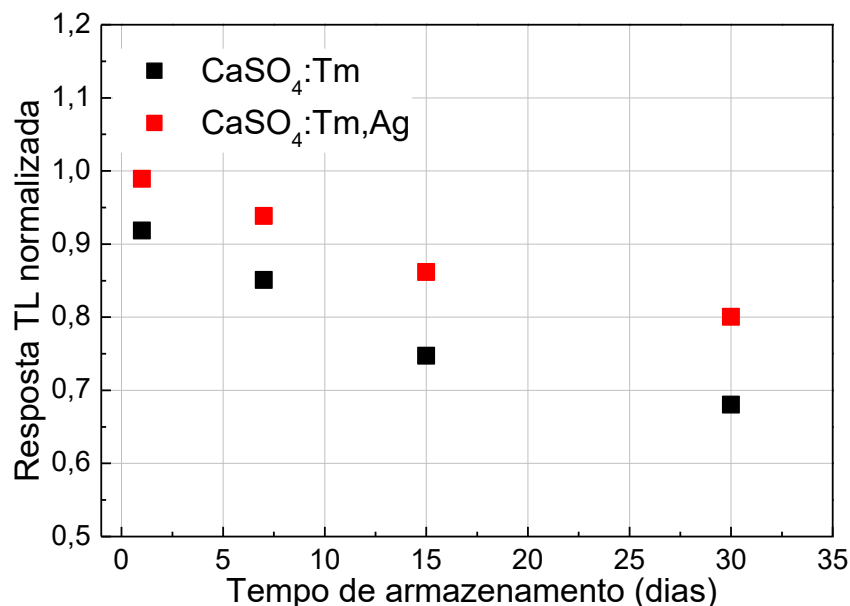


Figura 5.23. Desvanecimento do sinal TL dos compósitos de CaSO₄:Tm+Teflon e CaSO₄:Tm,Ag+Teflon, s após irradiados com radiação gama (⁶⁰Co).

Alguns parâmetros são cruciais para manter a estabilidade dos portadores de carga aprisionados na banda proibida do cristal. O desvanecimento do dosímetro TL deve ser o mais baixo possível quando estes materiais são armazenados em condições adequadas, tais como temperatura ambiente e pouca luz. Dessa forma, durante o intervalo de tempo entre a irradiação e a leitura, buscou-se armazenar os dosímetros à temperatura ambiente e sob baixa luminosidade, utilizando recipientes opacos de coloração preta.

5.4.6. Dependência energética

A dependência energética é a variação de resposta de um dosímetro à dose de acordo com a energia da radiação incidente. Essa dependência está intimamente ligada ao número atômico efetivo do TLD. Dosímetros tecido-equivalentes como o LiF apresentam baixa dependência energética. Já dosímetros à base de cálcio, como o CaSO₄ ou o CaF₂, geralmente apresentam número atômico efetivo elevado e sobre-estimam a dose em energias menores. Isso acontece porque o Ca possui alto número atômico (em comparação com o H e O componentes da água), tornando maior a concentração de prótons e elétrons no material, o que aumenta a densidade e a probabilidade de interação da radiação (seção de choque).

A fim de analisar a dependência energética dos dosímetros desenvolvidos, as amostras foram irradiadas com fontes de radiação X e fontes de radiação gama, no LCI/IPEN, recebendo dose de 0,1 Gy. A Tabela 5.1 identifica as fontes de radiação utilizadas, assim como as energias efetivas de seus feixes.

Tabela 5.1 – Energias efetivas das fontes de radiação utilizadas para irradiação das amostras.

Fonte de radiação	Energia efetiva (keV)
Raios X (RQR-3)	29,7
Raios X (RQR-5)	34,0
Raios X (RQR-8)	38,1
Raios X (RQR-10)	46,5
Raios γ (^{137}Cs)	662
Raios γ (^{60}Co)	1252

A Figura 5.24 mostra a resposta TL em função da energia da radiação incidente para as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ irradiadas com 0,1 Gy. Pode-se observar que as amostras irradiadas com raios X apresentam a maior intensidade TL, pois as energias utilizadas são da ordem de poucos keV. As amostras irradiadas com ^{137}Cs , cuja energia é da ordem de 600 keV, exibem uma resposta TL 75 % menor que a resposta das amostras irradiadas com raios X. Os compósitos irradiados com ^{60}Co , cuja energia é da ordem de MeV, quando comparados aos irradiados com ^{137}Cs , apresentam resposta TL apenas 1 % menor, denotando um comportamento não linear para a dependência energética das amostras no intervalo de energia estudado.

A resposta TL em função da energia da radiação incidente para as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Ag}$ irradiadas com 0,1 Gy seguiu o mesmo comportamento não linear apresentado nas demais amostras produzidas, como pode ser observado na Figura 5.25.

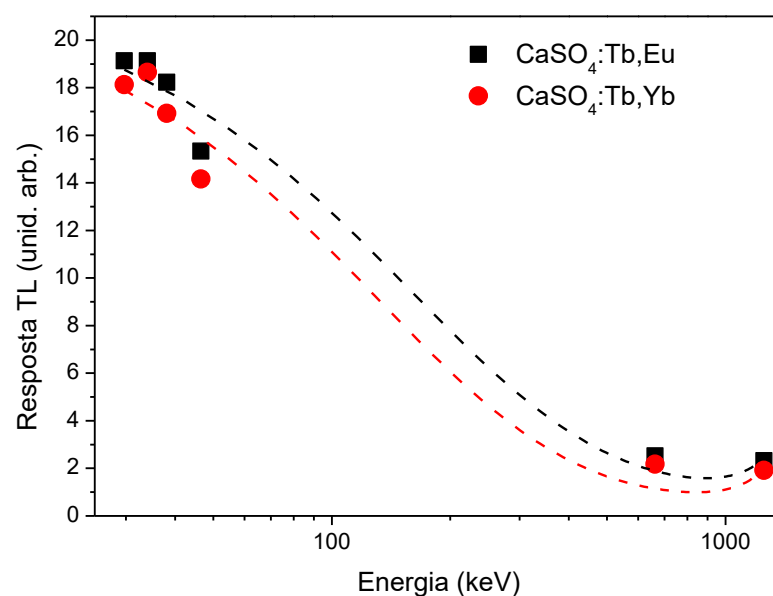


Figura 5.24. Resposta TL em função da energia para o $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$.

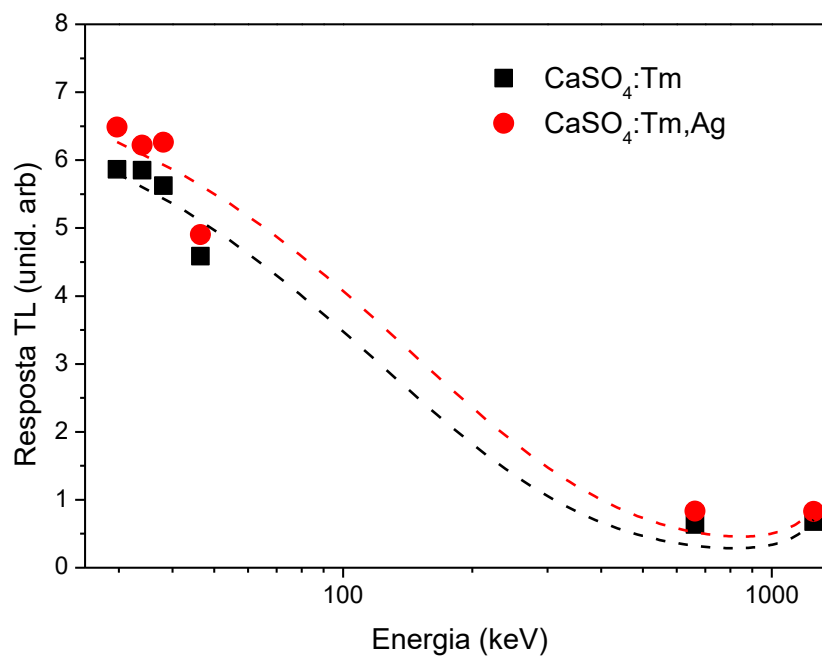


Figura 5.25. Resposta TL em função da energia para o $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e o $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$.

5.4.7. Limite inferior de detecção

O limite inferior de detecção ou dose mínima detectável (D_0) dos materiais produzidos foi calculado por meio da Equação 3.17. Para tal cálculo, devem ser realizadas leituras do sinal TL de dosímetros não irradiados. Esse limite é popularmente conhecido como “zero R” e foi

obtido a partir da resposta para 20 dosímetros de cada material. Os fatores de calibração dos lotes de detectores utilizados, também necessários para o cálculo da dose mínima detectável, representam o inverso do coeficiente angular da reta de resposta TL à dose absorvida e são expressos por Gy/unid. arb. A Tabela 5.2 apresenta as doses mínimas detectáveis obtidas para os dosímetros irradiados com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

Tabela 5.2. Doses mínimas detectáveis dos dosímetros produzidos.

Dosímetro	Dose mínima detectável (μGy)
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$	3472 ± 42
$\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$	9348 ± 96
$\text{CaSO}_4\text{:Tm}$	8 ± 1
$\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$	6 ± 1

Como esperado, em virtude da sua alta sensibilidade, o $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ foi o material que apresentou o menor limite de detecção ($6 \mu\text{Gy}$).

5.4.8. Ordem de cinética

Para determinar a ordem de cinética dos picos dosimétricos dos materiais produzidos, foi utilizado o método da forma do pico, conforme demonstrado na seção 3.2.3. O cálculo dos parâmetros cinéticos foi feito com o sinal TL das amostras irradiadas com dose de 1 Gy de fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$. Para cada amostra foi calculado o fator geométrico, determinante da ordem de cinética. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 5.3. As amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ apresentaram cinética de 2ª ordem, enquanto que a amostra de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ apresentou cinética de 1ª ordem.

O conhecimento da ordem de cinética dos picos TL dos materiais é essencial para se analisar a influência dos processos de recaptura e recombinação dos portadores de carga aprisionados na banda proibida. Picos que apresentam cinética de 1ª ordem denotam que o processo de recaptura é desprezível em relação ao processo de recombinação, ou seja, a grande maioria dos portadores de carga liberados durante o aquecimento logo se recombina com cargas opostas nos centros de recombinação. Picos com cinética de 2ª ordem evidenciam que a probabilidade de recaptura é maior que a de recombinação, o que gera um atraso na recombinação.

Tabela 5.3. Dados extraídos das curvas de emissão TL das amostras para determinação da ordem cinética.

Amostra	T_m (°C)	T₁ (°C)	T₂ (°C)	Ω (°C)	Δ (°C)	μg	Ordem Cinética
CaSO ₄ :Tb,Eu	165±1	143±1	187±1	44±1	22±1	0,50±0,01	2 ^a
CaSO ₄ :Tb,Yb	278±1	236±1	313±1	77±1	35±1	0,49±0,01	2 ^a
CaSO ₄ :Tm	141±1	113±1	171±1	58±1	30±1	0,51±0,01	2 ^a
CaSO ₄ :Tm,Ag	137±1	113±1	155±1	42±1	18±1	0,43±0,01	1 ^a

5.4.9. Espectros de emissão TL

As curvas de emissão TL são extremamente importantes na determinação de parâmetros dosimétricos como avaliação do pico dosimétrico, temperaturas de pré-aquecimento, sensibilidade etc. Entretanto, elas não trazem muita informação acerca dos centros de recombinação responsáveis pelas emissões TL. Informações importantes sobre os centros de recombinação responsáveis pelas emissões TL podem ser extraídas dos espectros de emissão TL, que são gráficos em três dimensões cujos eixos x, y e z representam a temperatura (em °C), o comprimento de onda (em nm) e a intensidade TL (em unid. arb.), respectivamente.

A Figura 5.26 mostra o espectro de emissão das amostras de CaSO₄:Tb,Eu após serem irradiadas com fonte de ⁶⁰Co, recebendo dose de 100 Gy, e uma foto da amostra durante o processo de aquecimento. Essa dose alta foi necessária em virtude da baixa sensibilidade da fibra ótica em comparação com a da fotomultiplicadora. Analisando-se os espectros das amostras de CaSO₄:Tb,Eu, pode-se identificar uma emissão correspondente aos íons Eu²⁺, cuja principal emissão é em 380 nm. Relacionadas ao Tb³⁺, que é responsável pela emissão principal em 544 nm (⁵D₄ → ⁷F₅), tem-se também emissões menos intensas em 412 nm (⁵D₃ → ⁷F₅), 435 nm (⁵D₃ → ⁷F₄), 488 nm (⁵D₄ → ⁷F₆), 586 nm (⁵D₄ → ⁷F₄) e 620 nm (⁵D₄ → ⁷F₃). Decorrentes do Eu³⁺, cuja principal emissão se dá em 614 nm (⁵D₀ → ⁷F₂), observam-se também emissões menos intensas em 590 nm (⁵D₀ → ⁷F₁) e em 695 nm (⁵D₀ → ⁷F₄). As emissões acima de 700 nm são decorrentes da luz infravermelha ambiente, sempre captada pela fibra ótica. A principal emissão dessas amostras se dá em 544 nm, conferindo a cor verde que pôde ser vista a olho nú durante o aquecimento da amostra. Vale destacar aqui a diferença das intensidades relativas das emissões dos íons Eu²⁺ e Tb³⁺ nos espectros de RL e de emissão TL. No espectro

de RL a emissão do Eu^{2+} é muito mais intensa que a emissão do Tb^{3+} , enquanto que no espectro de emissão TL acontece o oposto. Como os centros de recombinação associados aos íons Eu^{2+} são mais rasos (emissão em 170 °C) que os associados aos íons Tb^{3+} (emissões de 200 °C a 350 °C), fica evidente que a ocorrência de recombinações de armadilhas rasas é predominante na fluorescência do material.

A Figura 5.27 mostra o espectro de emissão das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Yb}$ após serem irradiadas com fonte de ^{60}Co , recebendo dose de 100 Gy. Pode-se identificar todas as emissões correspondentes aos íons Tb^{3+} , com emissão principal em 544 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), e emissões menos intensas em 412 nm ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 435 nm ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$), 488 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 586 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) e 620 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$). Essas amostras também emitem na faixa de comprimento de onda de luz verde, como pode ser visto na foto da Figura 5.27, devido à emissão principal do Tb^{3+} . Comparando-se os espectros das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Eu}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Yb}$, podemos confirmar que as emissões em temperaturas abaixo de 200 °C são características dos íons Eu (tanto 2+ quanto 3+) e as emissões em temperaturas mais elevadas são características dos íons Tb^{3+} .

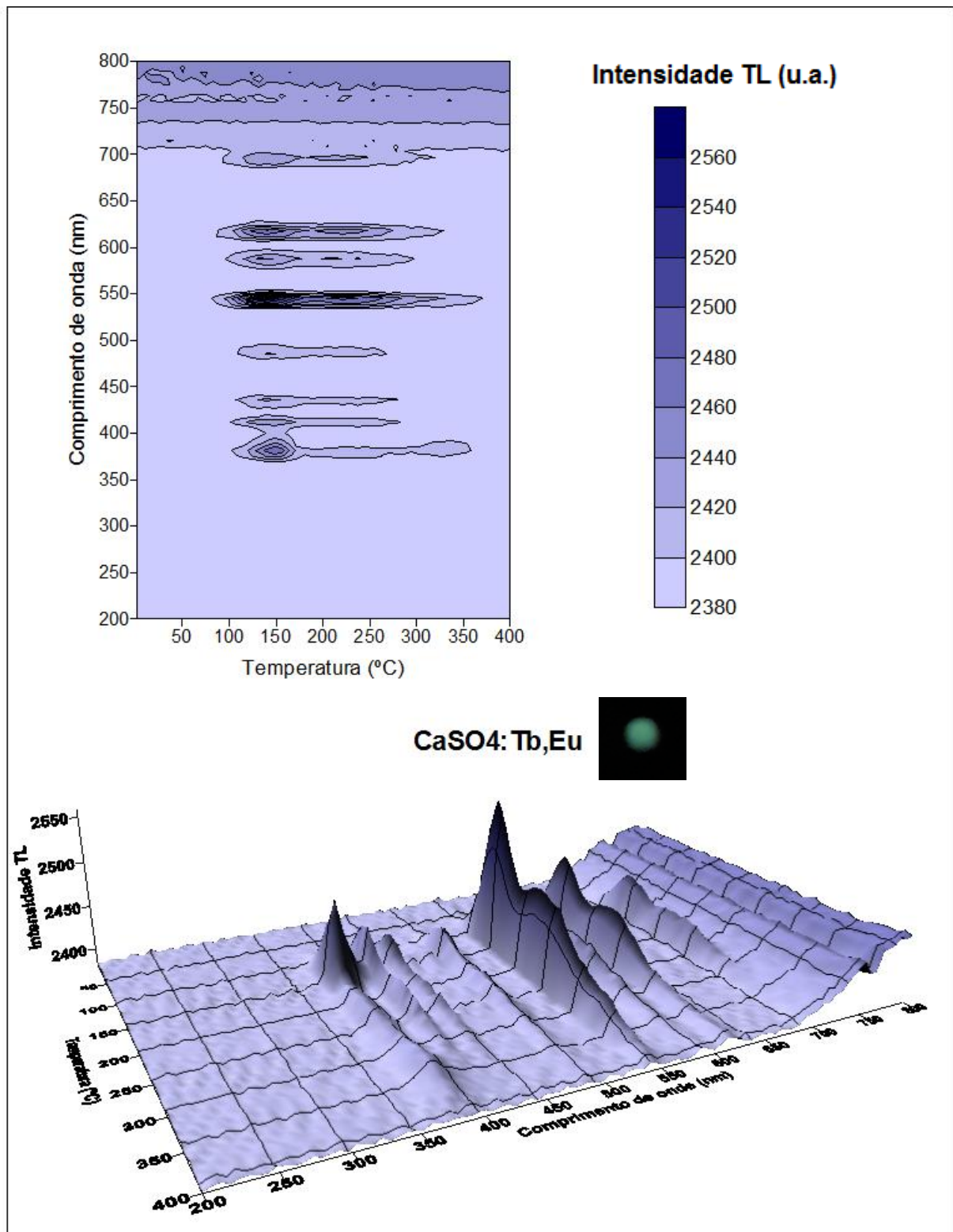


Figura 5.26. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).

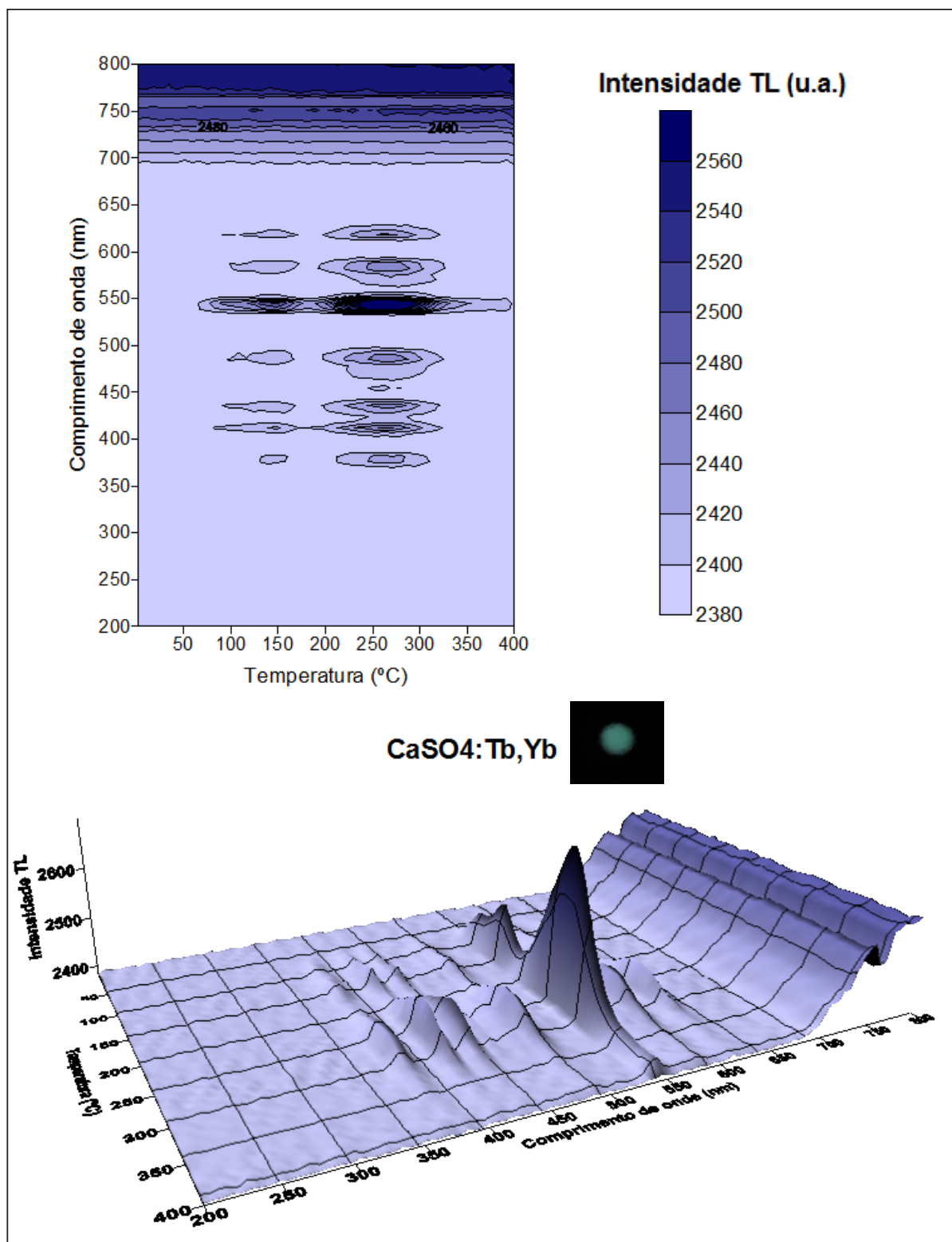


Figura 5.27. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Yb}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).

A Figura 5.28 mostra o espectro de emissão das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ após serem irradiadas com fonte de ^{60}Co , recebendo dose de 100 Gy, e uma foto da amostra durante o processo de aquecimento. Pode-se identificar as emissões dos íons Tm^{3+} , com emissão principal em 455 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$), e emissões menos intensas em 348 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 355 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$), 482 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) e 788 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$). As mesmas emissões foram identificadas no espectro das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ após serem irradiadas com fonte de ^{60}Co , recebendo dose de 100 Gy, conforme apresentado na Figura 5.29. Ambas amostras apresentaram coloração azul durante o aquecimento, concordante com a emissão principal em 455 nm. Tais espectros apresentam apenas divergências nas curvas de emissão TL, já explicitadas na seção 5.4.1. Podemos concluir, então, que as partículas de prata não interferem no espectro de emissão dessas amostras, sendo apenas responsáveis por gerar centros de captura mais profundos, ou seja, com maior energia de ativação. Do ponto de vista dosimétrico, esse deslocamento do pico para temperaturas acima de 350 °C torna desvantajoso o uso dessas amostras como dosímetros. Faz-se necessário, agora, verificar se a concentração das partículas de prata no material interfere no deslocamento do pico, de forma que o deslocamento possa ser controlado de acordo com a concentração das partículas de prata. A baixa intensidade luminescente apresentadas pelas amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ no espectro de radioluminescência pode ser explicada pela alta energia de ativação dos centros de recombinação presentes nessas amostras.

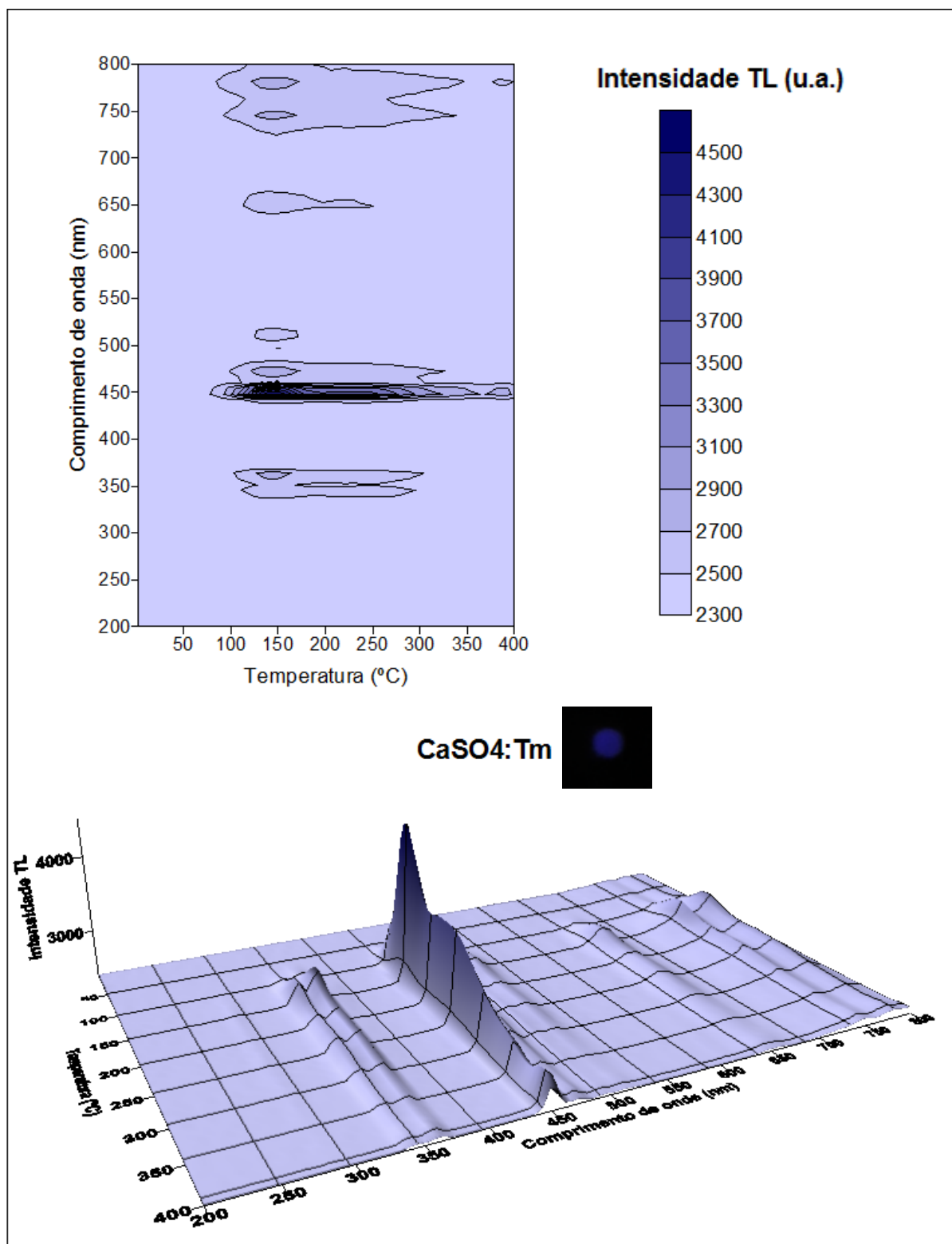


Figura 5.28. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).

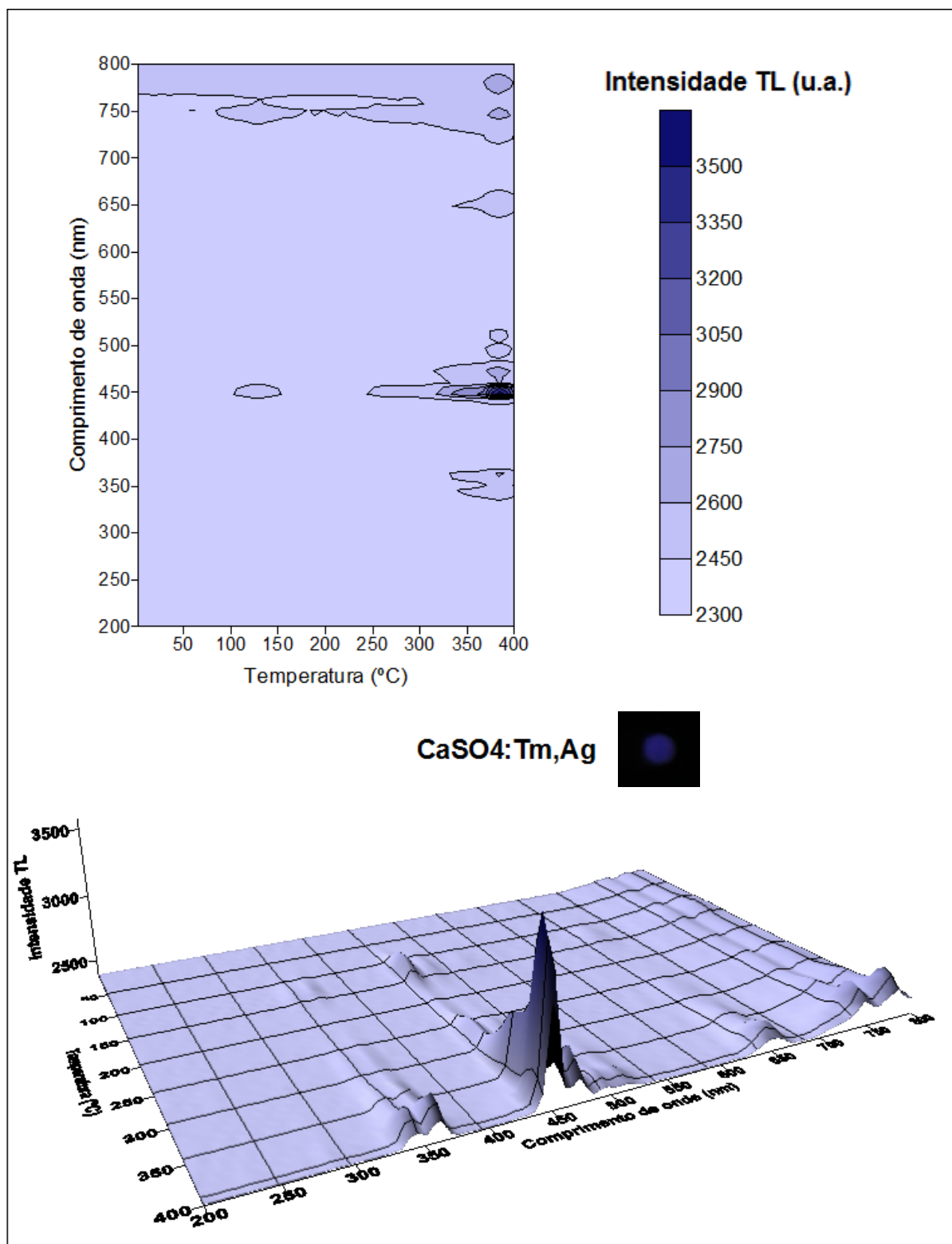


Figura 5.29. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tm,Ag}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).

A fim de verificar os centros de recombinação responsáveis pelas emissões TL das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ propostas por Junot *et al.* (2011, 2014b), foram avaliados espectros de emissão de amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ e de amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$, para fins comparativos. O espectro de emissão do $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ é mostrado na Figura 5.30. Pode-se observar as emissões correspondentes aos íons Eu^{2+} , com emissão em 380 nm, e as correspondentes ao Eu^{3+} , com emissões em 590 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 614 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) e 695 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$). Essas amostras emitem luz em coloração vermelha durante o aquecimento. O espectro de emissão das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ é mostrado na Figura 5.31. Pode-se observar as emissões correspondentes aos íons Eu^{2+} , e, muito fracamente, emissões correspondentes aos íons Eu^{3+} . Durante o aquecimento, essas amostras apresentaram uma luminescência de cor vermelha pouco intensa, visto que sua principal emissão se dá no ultravioleta (380 nm). Comparando os espectros, é possível observar que a presença da prata reduz drasticamente a concentração de centros de recombinação associados ao európio trivalente. O ligeiro aumento na intensidade TL em 400 °C para os comprimentos de onda correspondentes ao Eu^{3+} apresentado pelas amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ dá indícios de que a prata está deslocando os picos associados aos íons Eu^{3+} para temperaturas maiores, assim como nas amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$. Junot *et al.* (2011, 2014b) reportaram curvas de emissão TL mais intensas em amostras contendo prata. Suposições de que a presença das nanopartículas de prata possivelmente estaria excitando plasmons de superfície (perturbações elétricas na superfície ou excitações localizadas), que aumentariam a captura da luz emitida nos centros luminescentes do Eu^{3+} , vêm abaixo. Talvez, a explicação para a maior sensibilidade do $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ seja muito mais simples: a fotomultiplicadora utilizada na leitura TL tem maior eficiência quântica (ou sensibilidade) para comprimentos de onda no ultravioleta (Eu^{2+}) que para comprimentos de onda no vermelho (Eu^{3+}) (RISO, 2015) e, como mostram os espectros, a emissão das amostras contendo prata se dá quase que totalmente na região do ultravioleta. As curvas de emissão TL reportadas por Junot *et al.* (2011, 2014b) para o $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ são idênticas, com apenas diferenças de intensidade. Isso pode ser confirmado observando-se os espectros apenas sobre a região ultravioleta. A Figura 5.32 mostra a eficiência quântica da fotomultiplicadora utilizada, que apenas capta fótons de comprimento de onda entre 200 e 600 nm. Dessa forma, está claro que toda a emissão referente aos centros luminescentes do Eu^{3+} não é captada na leitura TL, de forma que é preferível a incorporação do európio bivalente, como acontece nas amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$.

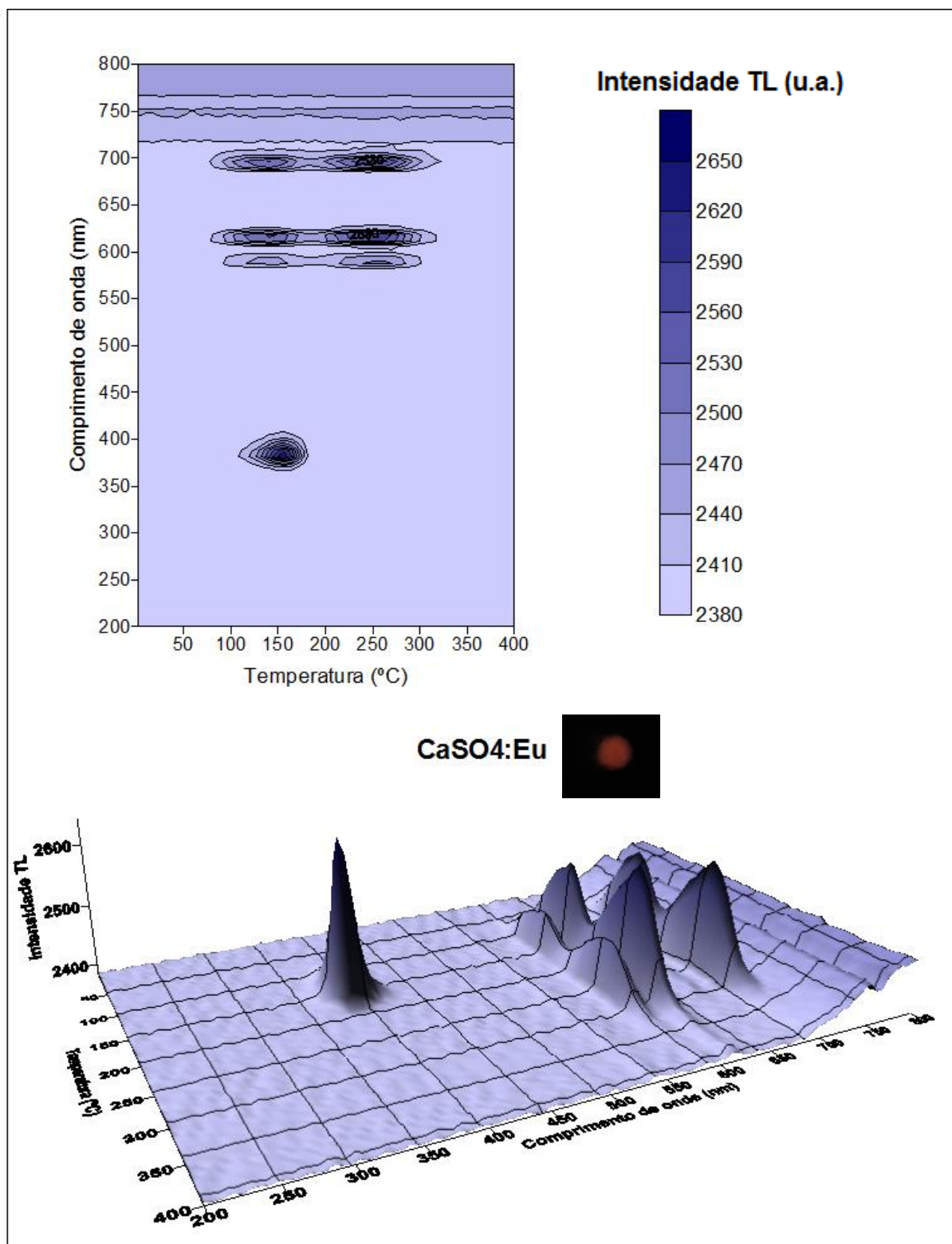


Figura 5.30. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).

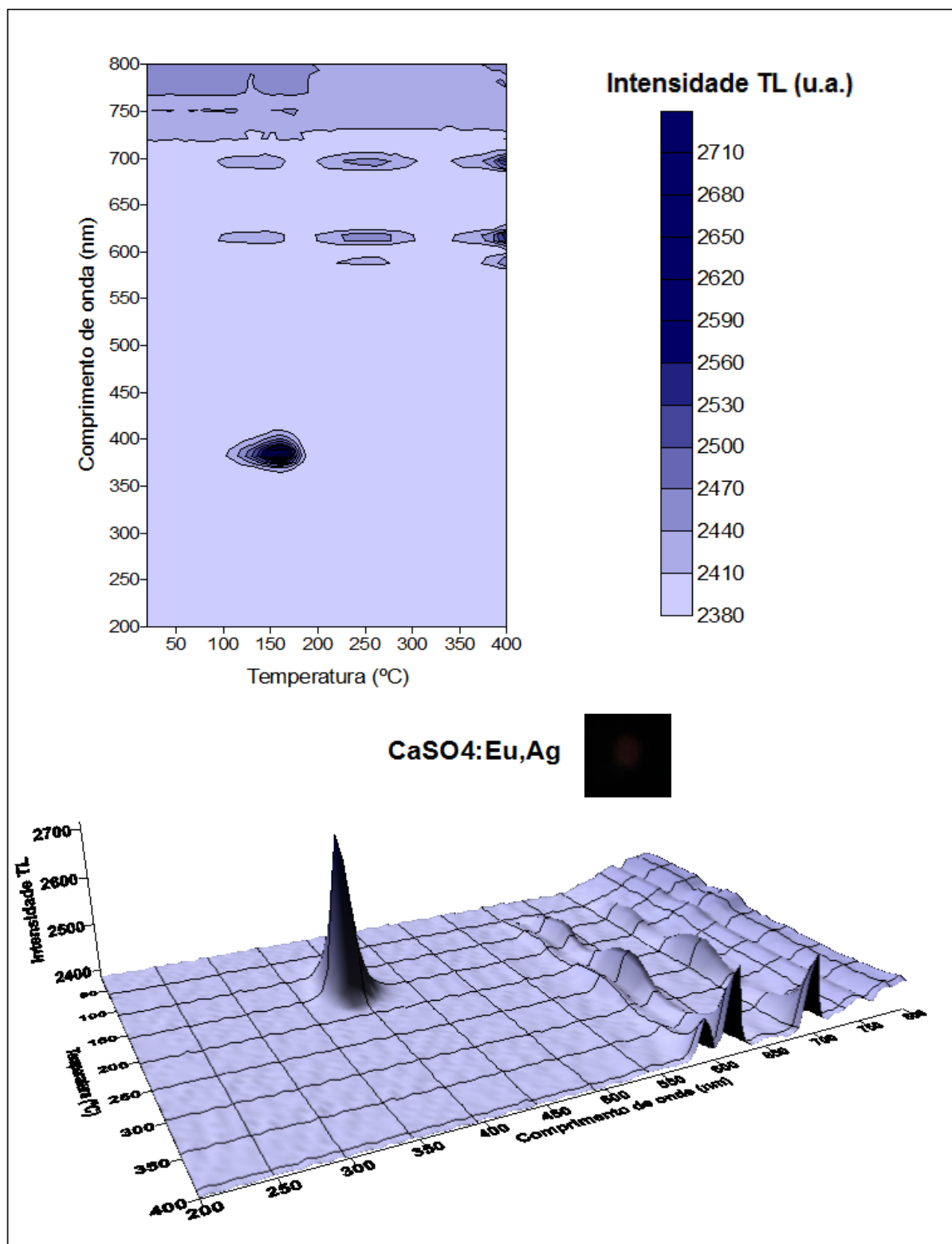


Figura 5.31. Espectro de emissão TL das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ (em destaque foto real da amostra durante o aquecimento).

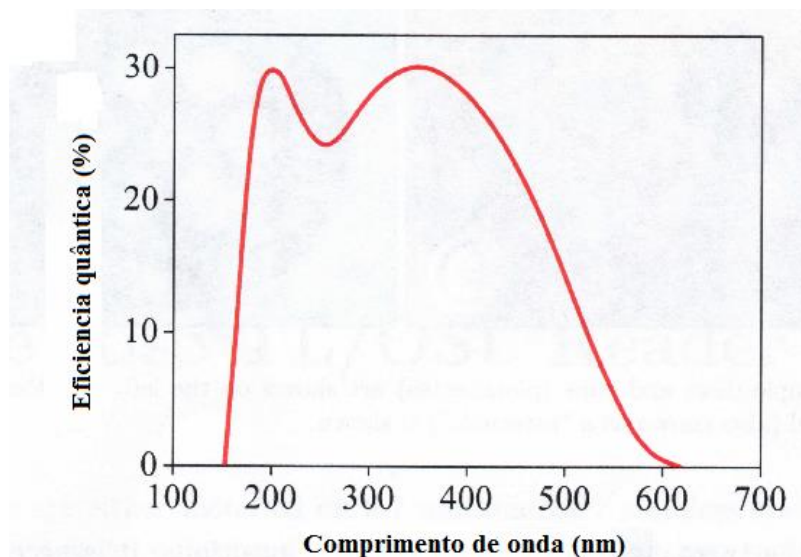


Figura 5.32. Eficiência quântica da fotomultiplicadora bialcalina EMI 9235QB em função com comprimento de onda do fóton (RISO, 2015).

5.5. Luminescência Opticamente Estimulada

A luminescência opticamente estimulada ou LOE é uma técnica que vem gradativamente substituindo a TL na dosimetria. O fato de não necessitar de um sistema de aquecimento, que demanda muita energia e tempo, e ainda não destruir o sinal da amostra durante o processo de leitura no modo pulsado garante à LOE vantagens bastante relevantes na competição entre as técnicas. Tendo em vista essas vantagens da técnica, foi observado se os materiais produzidos possuem as características necessárias para serem utilizados como dosímetros LOE.

A Figura 5.33 apresenta as curvas LOE de modo contínuo com tempo de integração de 40 s para as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$. Antes das análises de LOE serem realizadas, as amostras foram irradiadas com a fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ pertencente à própria leitora Riso, recebendo dose de 1 Gy. Os resultados mostram que os compostos de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ não apresentam componente rápida de decaimento, de forma que o sinal LOE permanece armazenado por bastante tempo. Este não é um comportamento esperado visto que o sinal LOE é caracterizado por um decaimento exponencial à medida que as armadilhas opticamente ativas são esvaziadas. Pode-se, então, inferir que as armadilhas responsáveis pelos centros luminescentes que dão origem ao sinal TL nessas amostras não são opticamente ativas, ou seja, não são facilmente estimuladas pelo LED azul de estímulo. Faz-se necessário, portanto, investigar se os estímulos ópticos influenciam a

curva de emissão TL dos dosímetros, e, assim, verificar se as armadilhas que dão origem às emissões LOE são as mesmas que dão origem ao sinal TL. Para tal, foi realizada a leitura do sinal TL após a leitura do sinal LOE e a leitura do sinal LOE após a leitura do sinal TL. As respostas TL/LOE obtidas para as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ são mostradas na Figura 5.34. As curvas em vermelho denotam prévia leitura do sinal TL seguida de posterior leitura do sinal LOE, e as curvas em azul prévia leitura do sinal LOE seguida de posterior leitura do sinal TL. Como pode ser observado, a prévia leitura TL reduz drasticamente a componente rápida do sinal LOE e significativamente a componente lenta. Entretanto, a prévia leitura LOE pouco interfere no sinal TL posterior. Isso nos leva a 2 hipóteses:

- 1) Os centros de recombinação responsáveis pelas emissões LOE e pelas emissões TL são distintos;
- 2) As armadilhas responsáveis pelos centros luminescentes que dão origem ao sinal TL nessas amostras não são facilmente estimuladas pelo LED azul empregado.

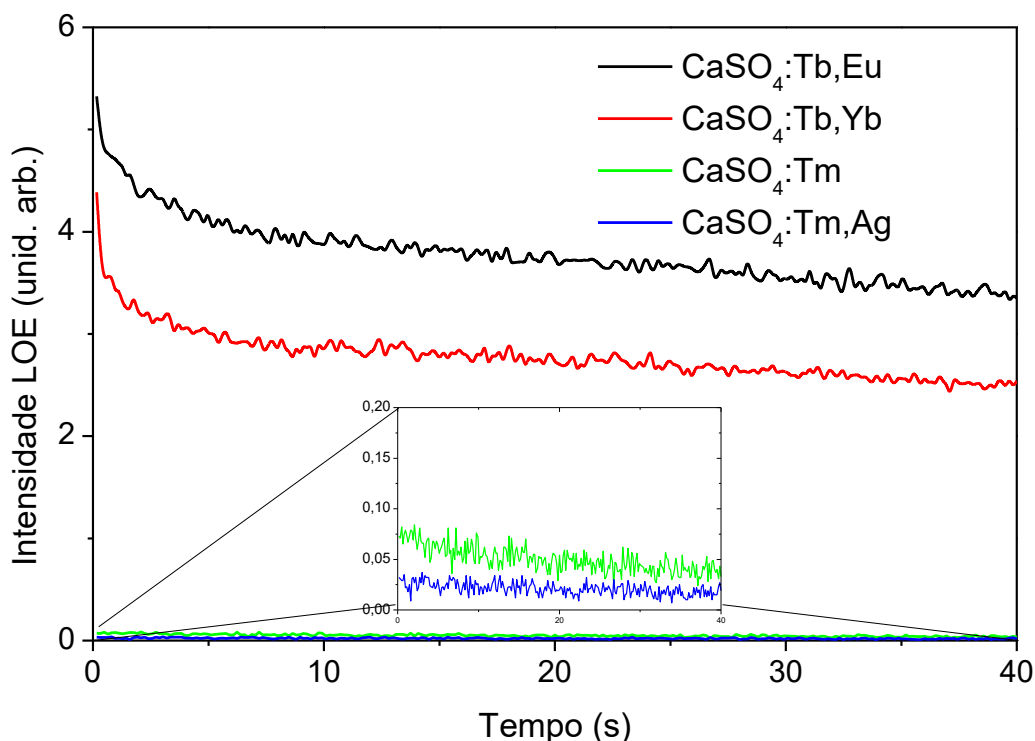


Figura 5.33. Resposta LOE típica das amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

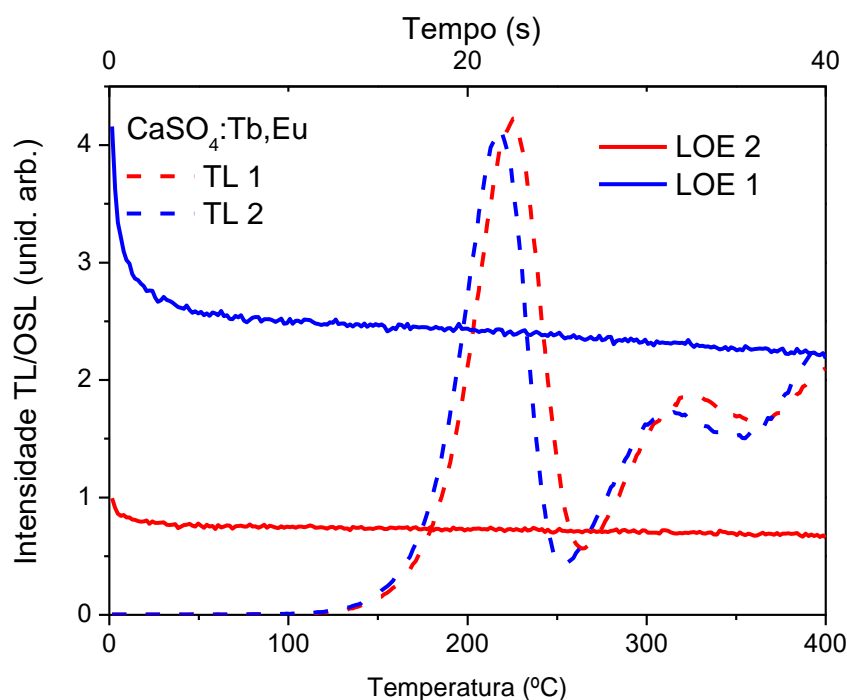


Figura 5.34. Respostas TL-LOE (vermelho) e LOE-TL (azul) para amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Eu}$.

Kulkarni *et al.* (2014) reportaram, pela primeira vez na literatura, a resposta LOE do $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ e observaram que este material possui grande potencial para ser utilizado como dosímetro LOE. Junot *et al.* (2011) produziram amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ co-dopadas com nanopartículas de prata Ag e perceberam que o $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ possui emissões TL cerca de 4 vezes mais intensas que o $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$. Junot *et al.* (2014b) realizaram uma caracterização dosimétrica através da técnica de TL em amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$, mas não analisaram sua resposta LOE. Dessa forma, amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$, também foram irradiadas com doses de 1 Gy, com fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ e tiveram sua resposta LOE analisada. Como pode ser observado na Figura 5.35, a curva LOE do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ apresenta decaimento exponencial à medida que as armadilhas opticamente ativas são esvaziadas, o que indica que as armadilhas responsáveis pelo decaimento LOE do $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ têm alta seção de choque para fotoionização para os LEDs azuis, ou seja, as armadilhas responsáveis pelas emissões têm alta sensibilidade à fonte de estímulo. Como já era esperado, o $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ possui grande potencial para a dosimetria LOE.

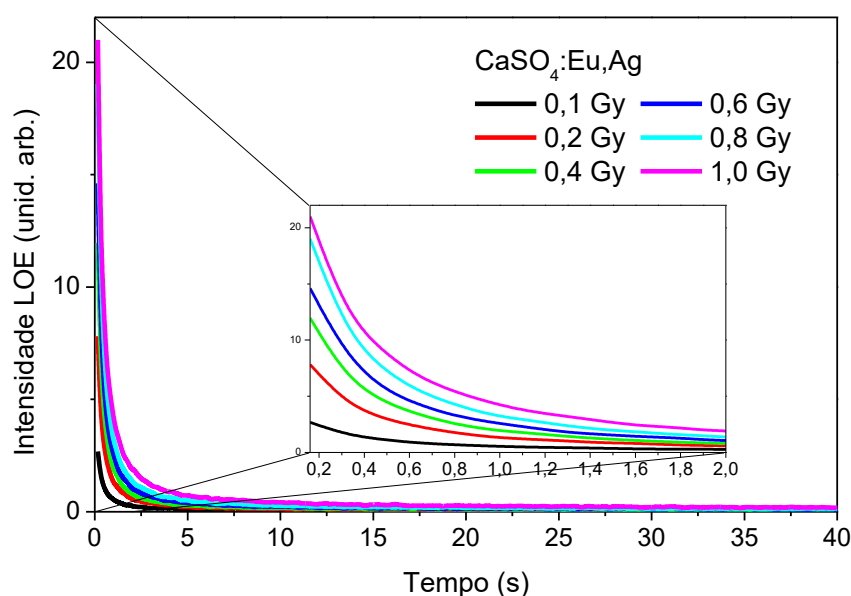


Figura 5.35. Resposta LOE típica das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}+\text{Teflon}$, irradiadas com $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$.

As respostas TL/LOE obtidas para as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ são mostradas na Figura 5.36. As curvas em vermelho denotam prévia leitura do sinal TL seguida de posterior leitura do sinal LOE, e as curvas em azul prévia leitura do sinal LOE seguida de posterior leitura do sinal TL. Pode ser observado que a prévia leitura TL reduz quase que por completo o sinal LOE das amostras e a prévia leitura LOE reduz significativamente o sinal TL posterior. Isso deixa claro que os centros luminescentes dos íons Eu^{2+} presentes na amostra possuem alta seção de choque de fotoionização para o LED azul e que esses centros são responsáveis tanto pelo sinal TL quanto pelo sinal LOE.

A Figura 5.37 mostra a curva dose-resposta LOE das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ irradiadas com fonte de $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$, para doses de 0,1 a 1 Gy. Como pode ser observado, os compostos apresentaram sinal LOE linear na faixa de dose empregada.

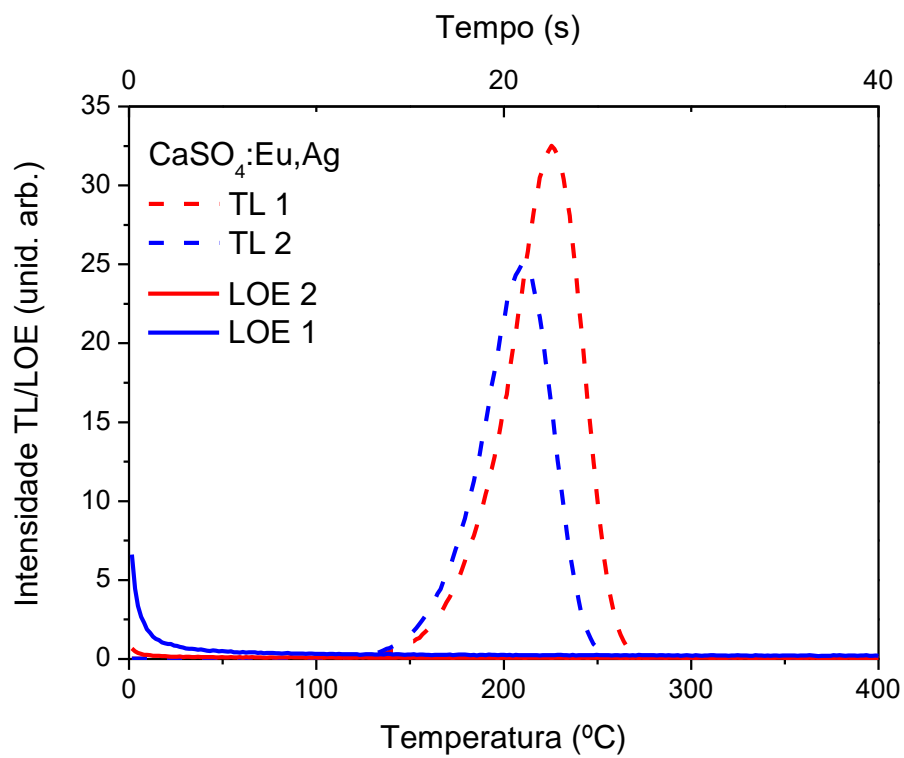


Figura 5.36. Respostas TL-LOE (vermelho) e LOE-TL (azul) para amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$.

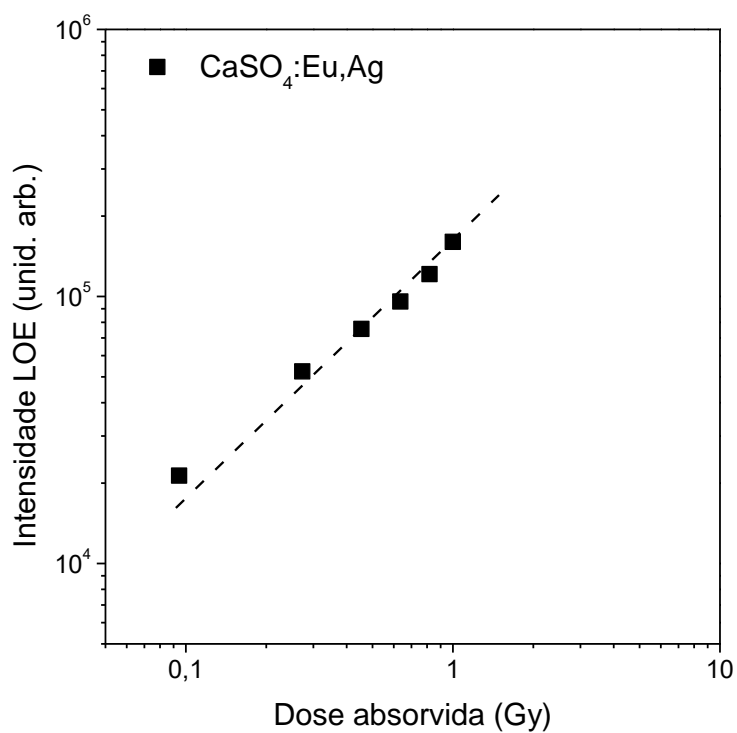


Figura 5.37. Curva dose-resposta LOE das amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$.

Dosímetros LOE são extremamente sensíveis à luz e seu desvanecimento óptico é um parâmetro importante tanto na avaliação dos coeficientes de correção de desvanescimento quanto na avaliação do tempo de tratamento óptico. A Figura 5.38 apresenta curvas LOE que demonstram o desvanecimento óptico dos compósitos de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ ao longo de 30 minutos de exposição à luz ambiente. O sinal LOE dos compósitos se reduz a 40 % do sinal inicial em apenas 5 minutos de exposição e ao longo de 30 min é menor que 10 % do sinal inicial. Isso evidencia a alta sensibilidade à luz ambiente desse compósito e denota que deve haver um rigor no armazenamento desse material ao ser utilizado como dosímetro.

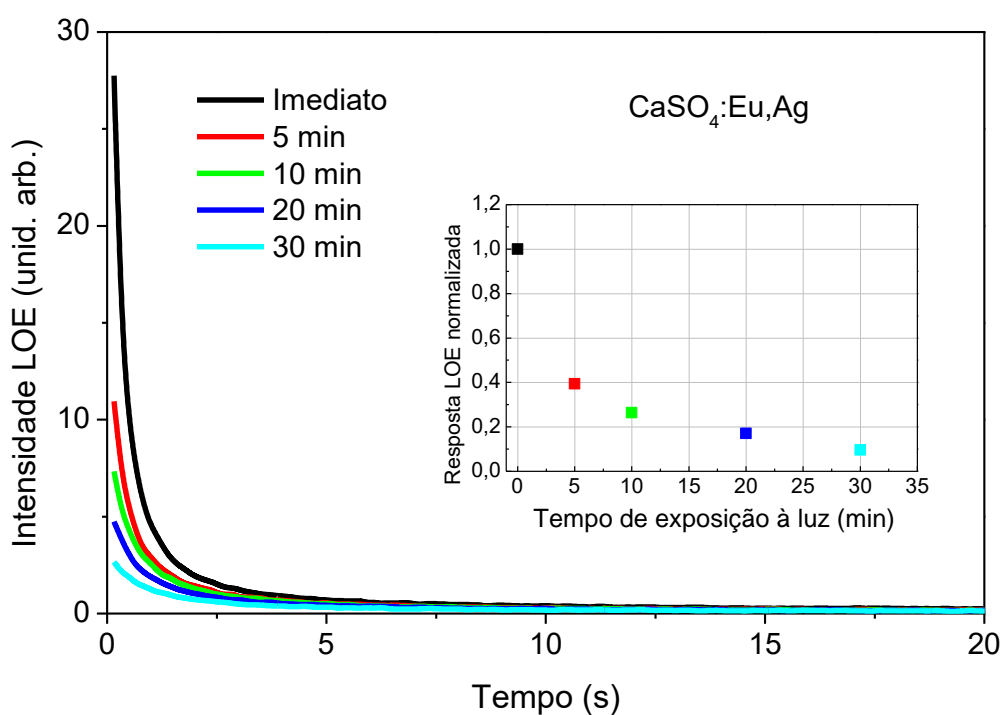


Figura 5.38. Desvanecimento óptico do sinal LOE dos compósitos de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}+\text{Teflon}$.

6. CONCLUSÕES

A rota de produção proposta e utilizada no crescimento dos cristais mostrou-se eficiente, simples e viável, tendo em vista que em torno de 24 horas o material já está pronto, apresentando a matriz de CaSO_4 composta de uma única fase desejada, como observado nas análises de DRX dos materiais, e com os dopantes incorporados à matriz, conforme observado nas análises de RL. Além disso, a rota possibilita a reciclagem e reutilização do ácido sulfúrico utilizado durante o crescimento, até então descartado no ambiente. A viabilidade de reutilização do ácido em crescimentos futuros não só traz vantagens ambientais como econômicas, pois evita o desperdício. Vale destacar, também, que assim como reutilizar o ácido, alterar a marca do CaCO_3 precursor também não altera significativamente as características do CaSO_4 produzido.

A incorporação de Teflon aos fósforos mostrou-se adequada para a produção de dosímetros na forma de pastilhas, garantindo resistência mecânica aos dosímetros.

Os compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ apresentaram curvas de emissão TL com picos às temperaturas de 170 °C, 270 °C e 340 °C. Os compósitos de $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ apresentaram curvas de emissão TL com picos às temperaturas de 90 °C, 160 °C, 240 °C e 340 °C. De acordo com as análises das propriedades termoluminescentes desses materiais, pode-se afirmar que eles têm potencial para o uso na dosimetria das radiações, pois apresentam picos em temperaturas ideais. Como apresentam vários picos em temperaturas diferentes, esses materiais ainda podem vir a serem usados como indicadores de temperatura.

As amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ apresentaram curvas de emissão de TL com dois picos centrados em torno de 140 °C e 225 °C, sendo que ambos podem ser utilizados como picos dosimétricos. As amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ mostraram picos centrados em torno de 140 °C e 280 °C, e um pico muito intenso acima de 380 °C, o que não é adequado para a dosimetria.

Todas as amostras mostraram-se reprodutíveis, com apenas algumas variações em torno de 5 % nas leituras efetuadas a cada ciclo de irradiação-leitura-tratamento térmico. Os materiais analisados também apresentaram respostas TL lineares na faixa de dose estudada.

O desvanecimento é a principal característica negativa dos dosímetros produzidos. O menor desvanecimento se deu para as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$, que apresentaram seu sinal de TL reduzido em aproximadamente 20% após um mês. Embora esse seja um valor de desvanecimento alto para aplicações práticas, ele pode ser corrigido com um factor de correcção apropriado.

Os espectros de emissão TL, assim como os de radioluminescência, confirmaram a incorporação dos dopantes à matriz do sulfato de cálcio. Para as amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$, em particular, foi possível verificar que a presença da prata favorece a incorporação do európio bivalente, ideal para a aplicação dosimétrica do material.

Todos os dosímetros desenvolvidos apresentaram resposta LOE, com exceção dos dopados com túlio. Entretanto, o $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ possui maior potencial para a dosimetria LOE em virtude da sua alta sensibilidade e linearidade. Além disso, nesse material os mesmos centros de recombinação são responsáveis pelos sinais TL e LOE.

As fontes de radiação e a faixa de dose empregadas nas irradiações reportadas neste trabalho são bastante comuns em procedimentos terapêuticos, de forma que os dosímetros produzidos poderiam vir a ser utilizados para monitoração em radioterapia, após uma caracterização dosimétrica adequada.

7. PRETENSÕES FUTURAS

- Estender a faixa de dose a fim de atingir a dose de saturação dos materiais
- Buscar meios de aprimorar a rota de crescimento a fim de minimizar o desvanecimento do sinal TL das amostras.
- Variar a concentração de partículas de prata nas amostras de $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Ag}$ e $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$.
- Aplicar outras técnicas luminescentes (absorção óptica, fotoluminescência) para entender os mecanismos de transferência de energia atuantes no $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$.

8. ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

JUNOT, D. O., BARROS, J. P., CALDAS, L. V. E.; SOUZA, D. N.; Thermoluminescent analysis of $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Eu}$ crystal powder for dosimetric purposes. **Radiat. Meas.** 90. 228-232, 2016.

JUNOT, D. O.; RODRIGUES, J. J. ; SOUZA, D. N. ; COUTO DOS SANTOS, M. A. ; NUNES, L. A. O.; The $\text{CaSO}_4\text{:Eu-Ag}$ composite material: Thermo-photoluminescence study. **Radiat. Meas.**, v. 70, p. 1-4, 2014.

JUNOT, D. O.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; ANTONIO, P. L.; CALDAS, L. V. E.; SOUZA, D. N.; Feasibility study of $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ and $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag(NP)}$ as thermoluminescent dosimeters, **Radiat. Meas.**, v. 71, p. 99-103, 2014.

JUNOT, D. O.; SANTOS, M. A.; CHAGAS, M. A. P. ; COUTO DOS SANTOS, M. A. ; NUNES, L. A. O. ; SOUZA, D. N.; Feasibility study of $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ as a thermoluminescent dosimeter. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 95, p. 119-121, 2014.

BELINATO, W.; SILVA, R. M. V.; SANTOS, W. S.; JUNOT, D. O. ; SOUZA, L. F. ; SOUZA, D. N. . Adaptation and security validation of an irradiator suitable for use of cesium-137 sources. **EPJ Web of Conferences**, v. 66, p. 10016, 2014.

JUNOT, D. O.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; SOUZA, D. N.; VASCONCELOS, D. F.; CALDAS, L. V.E.; CHAGAS, M. A. P. Silver addition in $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$, TL and TSEE properties. **Radiat. Meas**, v. 46, p. 1500-1502, 2011

SANTOS, M. A.; JUNOT, D. O.; SOUZA, D. N.; Análise termoluminescente e exoeletrônica de dosímetros à base de CaSO_4 . **GEINTEC - Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 2, p. 24-31, 2012.

Referências Bibliográficas

- AMARAL, J. B.; **Modelagem computacional de fluoretos complexos dopados com metais de transição**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe. Sergipe. 2009.
- AZORIN NIETO, J. Present status and future trends in the development of thermoluminescent materials. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 117, p. 135-142. 2016
- BAKSHI, A.K.; PRADHAN, A.S. Batch-to-batch variation in the TL glow peaks and sensitivity in the production of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TLD phosphor. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 107, p. 281-286, 2003.
- BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S.W.S.; WINTLE., A.G. **Optically Stimulated Luminescence Dosimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- BØTTER-JENSEN, L.; THOMSEN, K.J.; JAIN, M. Review of optically stimulated luminescence (OSL) instrumental developments. **Radiat. Meas.**, v. 45, p. 253–257, 2010.
- BRUST, M.; KIELY, C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. **Colloids Surf., A**, v. 202, n. 2-3, p.175-186, 2002.
- CALDAS, L.V.E. **Alguns métodos de calibração e de dosimetria da radiação beta**. 1980. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 1980.
- CAMPOS, L. L. Preparation of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ TL single crystals. **J. Lumin.**, v. 28, n. 4, p. 481–483, 1983.
- CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**. p.144, 1998.
- CAMPOS, L. L.; LIMA, M. F. Dosimetric properties of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ + Teflon® pellets produced at IPEN. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 14, n. 4, p. 333–335, 1986.
- CHAGAS, M. A. P. **Novas rotas de preparação de materiais termoluminescentes à base de CaSO_4 com incorporação de terras raras**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Sergipe. Sergipe. 2010.
- CHAGAS, M. A. P.; NUNES, M. G.; CAMPOS, L. L.; SOUZA, D. N. TL properties of anhydrous $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$ improvement. **Radiat. Meas.**, v. 45, p. 550-552, 2010.
- CHEN, R.; MCKEEVER, S.W.S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. World Scientific Pub, 1997.

- D'AMORIM, R. A. P. O.; TEIXEIRA, M. I.; CALDAS, L. V. E.; SOUZA, S. O. Physical, morphological and dosimetric characterization of the Teflon agglutinator to thermoluminescent dosimetry. **J. Lumin.**, v. 136, p. 186-190, 2013.
- DANIELS, F.; BOYD, C. A.; SAUNDERS, D. F. Thermoluminescence as a research tool. **Science**, v. 117, n 3040, p. 343–349, 1953.
- DOULL, B. A.; OLIVEIRA, L. C.; WANG, D. Y.; MILLIKEN, E. D.; YUKIHARA, E. G. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. **J. Lumin.** v.146, p. 408 – 417, 2014.
- JUNOT, D. O. ; RODRIGUES, J. J. ; SOUZA, D. N. ; COUTO DOS SANTOS, M. A. ; NUNES, L. A. O.; The $\text{CaSO}_4\text{:Eu-Ag}$ composite material: Thermo-photoluminescence study. **Radiat. Meas.**, v. 70, p. 1-4, 2014a.
- JUNOT, D. O.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; ANTONIO, P. L.; CALDAS, L. V. E.; SOUZA, D. N.; Feasibility study of $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag}$ and $\text{CaSO}_4\text{:Eu,Ag(NP)}$ as thermoluminescent dosimeters, **Radiat. Meas.**, v. 71, p. 99-103, 2014b.
- JUNOT, D. O.; COUTO DOS SANTOS, M. A.; SOUZA, D. N.; VASCONCELOS, D. F.; CALDAS, L. V.E.; CHAGAS, M. A. P. Silver addition in $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$, TL and TSEE properties. **Radiat. Meas**, v. 46, p. 1500-1502, 2011.
- JUNOT, D. O.; SANTOS, M. A.; CHAGAS, M. A. P. ; COUTO DOS SANTOS, M. A. ; NUNES, L. A. O. ; SOUZA, D. N.; Feasibility study of $\text{CaSO}_4\text{:Tb,Yb}$ as a thermoluminescent dosimeter. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 95, p. 119-121, 2014c.
- KÁSA, I., CHOBOLA R., MELL P. SZAKÁCS AND KEREKES A. Preparation and Investigation of Thermoluminescence Properties of $\text{CaSO}_4\text{:Tm,Cu}$ **Radiat. Prot. Dosim.** v. 123, p. 32-35, 2007.
- KEARFOTT, K. J.; WEST, W. G.; RAFIQUE, M. The optically stimulated luminescence (OSL) properties of LiF:Mg,Ti , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$, $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$, and $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ thermoluminescent (TL) materials. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 99, p. 155-161, 2015.
- KHER, R. S.; PANDEY, R. K.; DHOBLE, S. J.; KHOKHAR, M. S. K. Impulsive excitation of mecanoluminescence in gamma irradiated $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ phosphors. In: 15th International Conference on Solid State Dosimetry, July 8–13, **Delft. Proceedings**. Delft: Delft University of Technology, 2007b. p. 111–111, 2007.
- KIM, D.; JEONG, S.; MOON, J. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. **Nanotechnology**. v. 17, p. 4019–4024. 2006.

- KUDRYAVTSEVA, I.; KLOPOV, M.; LUSHCHIK, A.; LUSHCHIK, Ch.; MAAROOS, A.; PISHTSHEV, A. Electronic excitations and self-trapping of electrons and holes in CaSO_4 . **Phys. Scr.** v. 89. 044013. 2014.
- KUDRYAVTSEVA, I.; LIBLIK, P.; LUSHCHIK, A.; MAAROOS, A.; VASIL'CHENKO, E.; AZMAGANBETOVA, Z.; NURAKHMETOV, T.; TOXANBAYEV, B. Electron-hole and excitonic processes in CaSO_4 doped with Gd^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} luminescent ions. **J. Lumin.** v. 129, p. 1890–1893, 2009.
- KULKARNI, M. S., PATIL, R. R., PATLE, A., RAWATA, N. S., RATNAA, P., BHATT, B. C., MOHARIL, S. V., Optically stimulated luminescence from $\text{CaSO}_4\text{:Eu}$ - Preliminary results. **Radiat. Meas.**, v. 71, p. 95-99, 2014.
- LAKSHMANAN A. R. Photoluminescence and thermostimulated luminescence processes in rare-earth-doped CaSO_4 phosphors. **Prog. Mater. Sci.**, v. 44, p. 1-187, 1999.
- LAKSHMANAN, A. R.; KIM, S. B.; KUM, B. G.; JANG, H. M.; KANG, B. K. Rare earth doped CaSO_4 luminescence phosphors for applications in novel displays - new recipes. **Phys. Status Solid A**. v. 203, p. 565-577, 2006.
- LYMAN, T. The transparency of the air between 1100 and 1300 Å. **Physical Review**, v. 48, n. 2, p. 149–151, 1935.
- MADHUSOODANAN, U., JOSE, M. T., INDIRA, R., GUNDO RAO, T. K. Luminescence studies in $\text{KMgF}_3\text{:Eu,Ag}$. **Indian J. Pure Appl. Phys.**, v. 47, 459-460, 2009.
- MADHUSOODANAN, U.; JOSE, M. T.; TOMITA, A.; HOFFMANN, W.; LAKSHMANAN, A. R. New thermostimulated luminescence phosphor based on $\text{CaSO}_4\text{:Ag,Tm}$ for applications in radiation dosimetry. **J. Lumin.** v. 82, p. 221–232. 1999.
- MASSILLON, J.L. G., GAMBOA-DEBUEN, M.E. BRANDAN, J. Onset of supralinear response in TLD-100 exposed to ^{60}Co gamma-rays. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 39, p. 262-268, 2006.
- McKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry. **Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.**, v. 184, p. 29 - 54, 2001.
- McKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. London: Cambridge, 1985.
- McKEEVER, S.W.S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. **Thermoluminescent dosimetry materials: properties and uses**. Kent: Nuclear Technology Publishing, 1995.
- MEDLIN, W. L. Decay of phosphorescence from a distribution of trapping levels. **Physical Review**, v. 123, n. 2, p. 502–509, 1961.

- MELO Jr., M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Quim. Nova**, v. 35, 1872-1878, 2012.
- NAMBI, K. S. V.; BAPAT, V. N.; Valency conversions in rare-earth ions of gamma irradiated CaSO_4 phosphors. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 13, p. 1555–1557, 1980.
- NUNES, M. G. **Desenvolvimento do dosímetro termoluminescente de $\text{CaSO}_4\text{:Ce,Eu}$ para a monitoração individual e a dosimetria clínica de fótons e elétrons**. Tese de doutorado. IPEN. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.
- NUNES, M. G.; CAMPOS, L. L. Study of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ and LiF:Mg,Ti detectors TL response to electron radiation using a SW Solid Water phantom. **Radiat. Meas**, v. 43, p. 459-462, 2008.
- OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. Applied Thermoluminescence Dosimetry. **Ispra: Commission of European Communities**, 1979. ISBN 0-85274-544-3.
- OLIVEIRA, J.P, DA ROSA, L.A.R., BATISTA, D.V.S., BARDELLA, L.H., CARVALHO, A.R. Avaliação da dose no reto em pacientes submetidas a braquiterapia de alta taxa de dose para o tratamento do câncer do colo uterino. **Radiologia Brasileira**, v. 12, p. 83-88, 2009.
- PANDEY, A.; BAHL, Shaila; SHARMA, Kanika; RANJAN, Ranju; KUMAR, Pratik; LOCHAB, S. P.; ALEYNIKOV, V. E.; MOLOKANOV, A. G. Thermoluminescence properties of nanocrystalline $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{:Eu}$ irradiated with gamma rays and proton beam. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, Volume 269, Issue 3, p. 216-222. 2011.
- PODGORSK, E. B. **Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students**. Viena, Austria, International Atomic Energy Agency, 2005
- POWSNER, R.A.; POWSNER, E.R. **Essential Nuclear Medicine Physics**. 2ª ed. Malden: Blackwell Science, 2006.
- PRADHAN, A. S., AYYANGAR, K., Radiation dosimetry by photostimulated luminescence of $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$. **Int. J. Appl. Radiat. Isot.** 28, 534–535. 1977.
- RISO. **Guide to “The Risø TL/OSL Reader”**. DTU Nutech, Denmark. 2015.
- ROCHA, F. D. G.; OLIVEIRA, M.L.; CECATTI, S.G.P.; CALDAS, L. V.E. Properties of sintered amethyst pellets as thermoluminescent dosimeters. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 58, p. 85-88, 2003.
- SALAH, N.; SAHARE, P.D.; LOCHAB, S.P.; KUMAR, P. TL and PL studies on $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ nanoparticles. **Radiat. Meas**, v. 41, p. 40-47. 2006

- SOUZA, D. N.; RIBEIRO, D. R. S.; MAIA, A. F. ; BALDOCHI, S. L. ; CALDAS, L. V. E. Applicability of Pure LiF in Dosimetry. *Radiation Measurements*^{JCR}, v. 43, p. 1132-1134, 2008.
- SOUZA, D. N.; VALERIO, M. E. G.; LIMA, J. F.; CALDAS, L. V. E. Dosimetric properties of natural Brazilian topaz: A thermally stimulated exoelectronic emission and thermoluminescence study. **Nucl. Inst. Meth. B**, v.166-167, p. 209-214, 2000.
- SUN, Y.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**. v. 298, p. 2176-2179. 2002.
- TERRA, I. A. A.; BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; NUNES, L. A. O.; BELANÇON, M. P.; ROHLING, J. H.; BAESSO, M. L.; MALTA, O. L. Analysis of energy transfer processes in Yb³⁺-Tb³⁺ co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses. **J. Appl. Phys.** v. 110, 083108. 2011.
- TURNER J. E. **Atoms, Radiation and Radiation Protection**. 3rd edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- VAN DER VOORT, D. ; BLASSE, G. The luminescence of europium(III) and cerium(III) in calcium sulfate: activators with an effective charge. **J. Solid State Chem.**, v. 87, n. 2, p. 350–359, 1990.
- WATANABE, K. Properties of CaSO₄:Mn phosphor under vacuum ultraviolet excitation. **Physical Review**, v. 83, n. 4, p. 785–791, 1951.
- YAMASHITA, T., NADA, N.; ONISHI, H; KITAMURA, S.; Calcium sulphate phosphor activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. **Health Phys.**, v.21, p.295–300, 1971.
- YANG, J.S.; KIM, J.L.; KIM, D.Y.; SHANG L. Y. Development of a TL detector for neutron measurement by CaSO₄:Dy phosphors. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 110, p. 301-304, 2004.
- YUKIHARA, E. G.; McKEEVER, S. W. S. **Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications**. Oklahoma: John Wiley & Sons Ltd, 2011.
- YUKIHARA, E. G.; MILLIKEN, E. D.; OLIVEIRA, L. C.; ORANTE-BARRO, V. R.; JACOBSON, L. G.; BLAIR, M. W. Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. **J. Lumin.** v. 133, p. 203–210, 2013.

- YUKIHARA, E.; MILLIKEN, E.; DOULL, B. Thermally stimulated and recombination processes in MgB_4O_7 investigated by lanthanide doping. **J. Lumin**, v. 154, p. 251–259, 2014.
- ZAHEDIFAR M.; TAGHAVINIA N.; AMINPOUR, M. Synthesis and Thermoluminescence of ZnS:Mn^{2+} Nanoparticles. **AIP Conference Proceedings**. v. 929, p. 128-132. 2007.